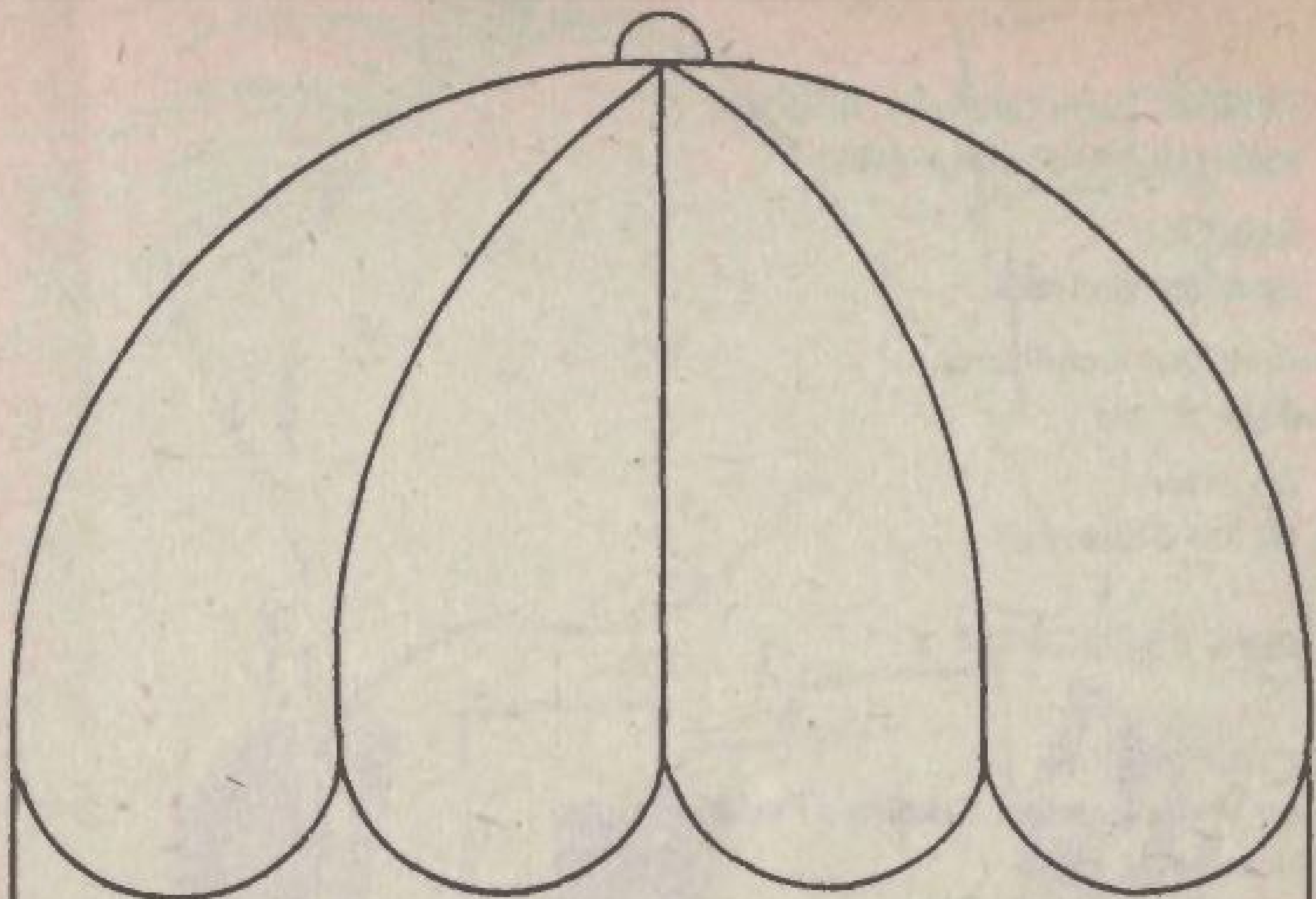


STEFAN SĘKOWSKI

drugi bazar chemiczny

Wydanie pierwsze

WARSZAWA 1987 • WYDAWNICTWA SZKOLNE I PEDAGOGICZNE

Okładka, karta tytułowa, ilustracje
Katarzyna Podkańska-Malik

Redaktor
Jadwiga Sobczak

Redaktor techniczny
Zofia Chyża

Korektor
Halina Stolarczyk

ISBN 83-02-02631-X

Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne
Warszawa 1987

Wydanie pierwsze. Nakład 49780+220 egz.
Arkuszy wydawniczych 9,33; arkuszy drukarskich 7,25/32
Papier offset. kl. V, 70 g, 70×100 cm
Oddano do składania 1984.08.10
Podpisano do druku 1986.07.14
Druk ukończono we wrześniu 1987 r.
Skład fotograficzny „Monophoto 400/8"
Zakłady Graficzne im. KEN w Bydgoszczy
Druk i oprawa Prasowe Zakłady Graficzne w Bydgoszczy
Zam. nr 2429/484 MOiW-„15"



ZAMIAST WSTĘPU

A więc spotykamy się znowu, tym razem w „Drugim Bazarze Chemicznym".

A czy przypadkiem nie policzyłeś, które to już jest nasze spotkanie? Widzę, że skrupulatnie liczysz kolejne pozycje z serii „Chemia dla Ciebie" na palcach i obu rąk Ci już nie

wystarcza. Pomogę Ci. Tak, mój kochany, to jest nasze trzynaste spotkanie. Czyżbyś był przesądny?

Mnie osobiście trzynastka i to nawet w piątek nic a nic nie przeszkadza. Więcej, powiem Ci – trzynastka jest nawet dla mnie szczęśliwa. Jako żołnierz Armii Krajowej miałem właśnie pseudonim „13", jakoś przeżyłem okupację i Powstanie Warszawskie, no trochę pokiereszowany, ale przecież żywy. Co śmieszniejsze, tę książeczkę kończę właśnie pisać mieszkając w domku campingowym nr 13, położonym nad pięknym jeziorem.

Dajmy już jednak pokój trzynastce i porozmawiajmy trochę o tej książce. Po lekturze spisu rozdziałów sądzę z Twojej miny, że się trochę rozczarowałeś. Woda, mleko, korozja – to nie są na pierwszy rzut oka specjalnie atrakcyjne tematy.

– O, żeby tak – marzysz – było coś o pirotechnice albo barwnikach, czy chociażby o świecących substancjach, to by warto poczytać i przeeksperymentować.

Muszę stwierdzić, że nie masz racji. Już wielokrotnie mówiłem, że pirotechniką zajmować się nie będziemy. Zgadzam się, że doświadczenia z syntezą różnych barwników są i ciekawe, i efektowne, tylko powiedz mi, gdzie zdobędziesz niezbędne do tego celu odczynniki? Nie ma co ukrywać, że kryzys zapukał i do naszych domowych laboratoriów chemicznych. Coraz trudniej jest nabyć nawet podstawowe odczynniki, jak kwasy i wodorotlenki, a cóż dopiero mówić o skomplikowanych półproduktach organicznych. A o cenach odczynników lepiej nie wspominać! Dlatego też, mając na uwadze ogólną sytuację, dokonałem analizy Twoich listów i wybrałem do tej książeczki takie tematy, do których używane surowce i odczynniki są możliwie proste, tanie i dostępne. Tak właśnie powstał

„Drugi bazar chemiczny". A na bazarze, jak to na bazarze, obok dużych straganów z korozją, wodą i papierem, przycupnęły małe stoiska z jakże potrzebnymi kwasami czy też ważną witaminą C.

Idąc więc np. po kwasy, napotkasz na drodze ladę z mlekiem i pomimo, że go może specjalnie nie lubisz, to jednak jako chemik zainteresujesz się jego badaniem. Kryzys sprawił również, że musisz w swym laboratorium domowym pracować racjonalnie i oszczędnie. A więc nie wylewaj lekkomyślnie produktów jakiejś reakcji, bo może się przydadzą do innego doświadczenia. Dalej do reakcji identyfikacji nie używaj kilogramów czy litrów substancji. Musisz się nauczyć operować ilościami substancji poniżej 1 g czy 1 cm³.

Jak w każdej książeczce z naszej serii, tak też i w tej ***apeluję, abyś pracował powoli, starannie i z wyobraźnią.*** *Nie wolno Ci swym niechlujnym postępowaniem i pracą dostarczać wrogom eksperymentów dowodów, że chemia to tylko zniszczenie i niebezpieczeństwo. Pamiętaj, że naszym wspólnym celem jest zabawa i udowodnienie celowości i możliwości bezpiecznego eksperymentowania. Bądź więc godnym ambasadorem słusznej sprawy.*



Gdy jednak natrafisz na poważne trudności, to proszę pisz na adres: Dział Łączności z Czytelnikami, miesięcznik „Młody Technik", ul. Spasowskiego 4, 00-950 Warszawa. Pamiętaj, pisz rzeczowo, jasno, no i czytelnie.

A więc przyjemnej zabawy, i tylko nie zapominaj o Twym dobrym przyjacielu – dzienniczku.



1. WODA. WODA, WODA

Zdarzyło mi się raz czy dwa, no może najwyżej trzy razy, że dostałem od Twoich kolegów (bo przecież nie od Ciebie) list, który swą treścią przypominał mi wodę. – Faktów w nim było mało, za to dużo gadulstwa, czyli właśnie owej „wody". Póki jest ona czysta, to pół biedy. Gorzej, gdy w listach Twoich kolegów woda jest mętna i pełna zanieczyszczeń. Mam tu na myśli błędy językowe i ortograficzne, których niestety jest

coraz więcej, a wprowadzają mnie one zawsze w bardzo smutny nastrój. Wreszcie w stosie listów znajduję list od Ciebie, też widać, że trochę szybko pisany, ale za to pełen ciekawych spraw i ważnych pytań. Zdarza się, że dotyczą one właśnie wody, tej prawdziwej.

Pytania Twoje są całkowicie uzasadnione, ponieważ woda dla chemika to przysłowiowy temat rzeka. Interesują go nie tylko proste i skuteczne metody oznaczania zanieczyszczeń, a więc ustalenia jej składu, ale przede wszystkim skuteczne sposoby jej oczyszczania.

Innym kryterium musi przecież odpowiadać woda zasilająca wysokoprężne kotły parowe, innej jakości wodę potrzebuje przemysł spożywczy, a jeszcze innej różne laboratoria naukowe.

No, a kto, jeśli nie chemik określa, czy dana woda nadaje się do celów pitnych, jak też podaje sposoby odsalania np. wody morskiej, aby można ją było stosować do irygacji gruntów uprawnych?

W miarę naszych skromnych możliwości eksperymentatorskich weźmiemy więc teraz na nasz stół laboratoryjny właśnie **wodę.**

Ogólnie o zanieczyszczeniach

Proponuję, abyśmy zaczęli od bardzo prostego doświadczenia. Mianowicie na kawałek błyszczącej, a więc niklowanej czy też wypolerowanej do połysku blaszki, proszę Cię, nanieś parę kropel wody wodociągowej. Następnie przez ostrożne ogrzewanie blaszki odparuj z niej wodę. Gdy cała uleg-

nie już odparowaniu, a blaszka była początkowo rzeczywiście błyszcząca, z łatwością zauważysz teraz na niej jakiś wyraźny nalot. Nie będzie go co prawda wiele, ale wystarczająco, aby był dobrze widoczny. Teraz do probówki nalej 10÷15 cm³ wody wodociągowej, po czym dodaj 1 kroplę 1 ÷ 2% roztworu **azotanu srebra $AgNO_3$.**

W zależności od rodzaju wody w danej okolicy, zawartość probówki lekko zmętnieje lub nawet pojawi się odrobina białego osadu. Oba te tak przecież proste doświadczenia jednoznacznie świadczą o tym, że tak zwana czysta woda wodociągowa nie jest w rzeczywistości wcale taka czysta. – Dlaczego tak jest? – pytasz.

Zamiast odpowiedzi postaraimy się teraz wspólnie prześledzić najtypowsze losy wody w przyrodzie, a wówczas staną Ci się zrozumiałe źródła i rodzaje zanieczyszczeń.

Zaczniemy od deszczu. Wyparowana z jezior, rzek i stawów woda skrapla się i opada na ziemię. Jest ona bardzo czysta i zawiera rozpuszczone w sobie tylko gazy z powietrza – **tlen O_2, azot N_2 i dwutlenek węgla CO_2.**

Wody opadowe wnikają w glebę wypłukując z niej po drodze i rozpuszczając w sobie różne składniki tak mineralne, jak i organiczne. Ilość i rodzaj rozpuszczonych czy też zawieszonych w wodach rzek, jezior i podziemnych źródeł substancji zależy nie tylko od składu gleby, ale też i od zanieczyszczeń, jakie pozostawia po sobie działalność człowieka!

Zwróć tylko, proszę, uwagę na fakt, że opady wypłukują z pól i łąk i niosą do strumyków, a następnie do rzek poważne ilości nawozów sztucznych i środków ochrony roślin. Wysypiska śmieci, a zwłaszcza składowiska odpadów poprodukcyjnych i inwentarskich, a więc popioły, żużel, szlamy czy

gnojowice, stają się również źródłem zanieczyszczeń wód lokalnych. Nasycone tymi zanieczyszczeniami wody wnikają w głąb i zanieczyszczają z kolei okoliczne studnie.

Ogólnie biorąc, wody powierzchniowe jak też i gruntowe zawierają w sobie zawsze mniejsze czy większe ilości substancji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych.

Typowe rodzaje zanieczyszczeń wód

Rodzaj substancji		Składniki
Substancje rozpuszczalne	**gazy**	SO_2, HF, O_2, N_2, CO_2 (w mniejszych ilościach H_2S, NH_3, CH_4
	sole kwasy	*kationy:* Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, H^+ (w mniejszych ilościach: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, NH_4^+)
	zasady	*aniony:* Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, OH^- (w mniejszych ilościach: NO_3^-, NO_2^-, HS^-, $H_2PO_4^-$, $HSiO_3^-$, F^-)
Substancje nierozpuszczalne	**koloidy**	*nieorganiczne:* SiO_2
		organiczne: sole kwasów humusowych, tłuszcze, białka
	zawiesiny	*nieorganiczne:* glina, piasek
		organiczne: plankton roślinny i zwierzęcy

Jak więc widzisz, jest tego niemało. – Aż strach w pierwszej chwili ogarnia, gdy pomyślę, jak to wszystko usunąć – dodajesz wzdychając.

Na szczęście do rozmaitych celów stawiamy wodzie różne wymagania. I tak, np. zawartość amoniaku w wodzie do celów spożywczych jest niedopuszczalna, ale nie przeszkadza wcale przy zasilaniu kotłów parowych. Z kolei zawartość CO_2

w wodzie pitnej jest nawet bardzo pożądana, bo podnosi walory smakowe, np. woda sodowa, natomiast zabójczo działa na wszelkie wyroby betonowe.

Warto też abyś zapamiętał, że zawartość soli wapnia i magnezu w ilości do 200 mg/dm^3, do celów gospodarskich, jeszcze wody nie dyskwalifikuje, natomiast ilość tych soli w wodach zasilających nowoczesne wysokoprężne kotły parowe nie może przekraczać 1 mg/dm^3. A więc, jak widzisz – w rozmaitych dziedzinach są różne wymagania dotyczące jakości wody. I to jest zrozumiałe.

Zajmijmy się wobec tego na początek wymaganiami, jakim powinna odpowiadać woda zdatna do picia i przy okazji poznamy proste metody jej „badania". Otóż dobra woda pitna musi być klarowna, bez smaku i zapachu, o odczynie obojętnym, nie może zawierać składników trujących i bakterii chorobotwórczych.

A oto jakie są szczegółowe wymagania dotyczące maksymalnych, dopuszczalnych ilości poszczególnych zanieczyszczeń w **wodzie pitnej:**

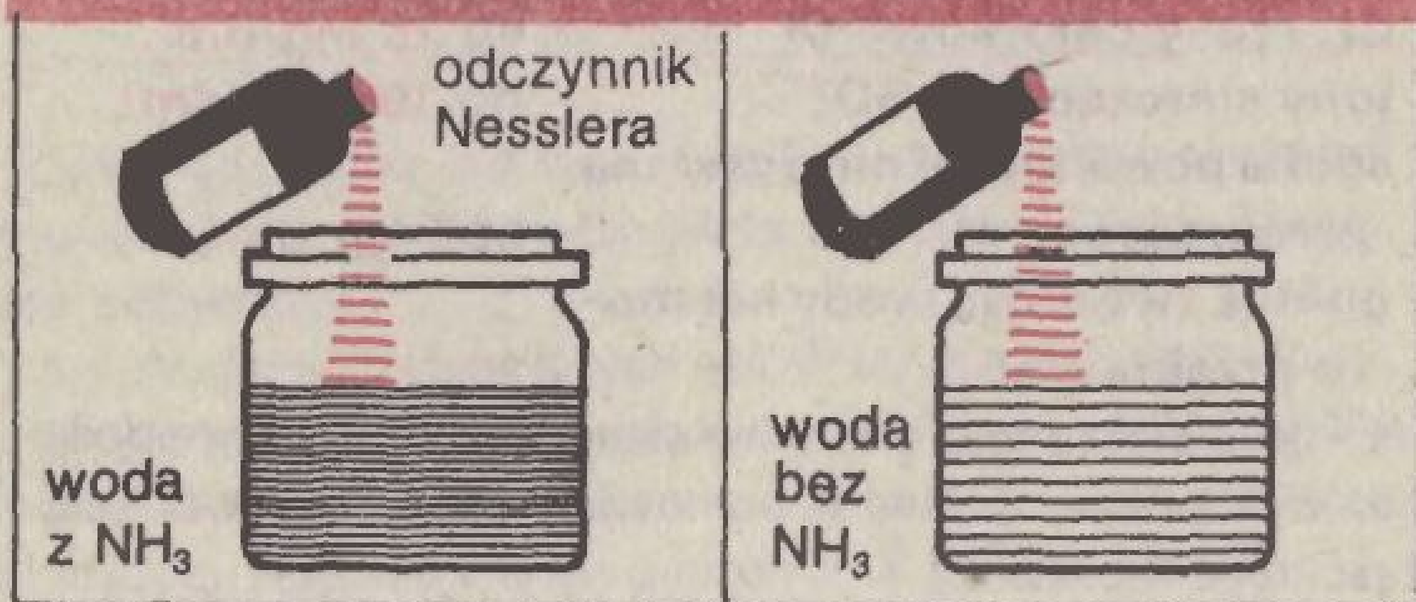
- **jony azotanowe NO_3^- – do 5 mg/dm^3,**
- **żelazawe Fe^{2+} i żelazowe Fe^{3+} – do 0,5 mg/dm^3,**
- **Cl_2 i jony chlorkowe Cl^- – do 25 mg/dm^3,**
- **jony siarczanowe SO_4^{2-} – do 100 mg/dm^3,**
- **sucha pozostałość nie powinna przekraczać – 500 mg/dm^3,**
- **ogólna twardość wody nie może przekraczać – 20°N.**

(°N – tak oznaczone są umownie niemieckie stopnie twardości wody. O twardości wody pomówimy obszerniej w dalszej części tego rozdziału.)

Amoniak

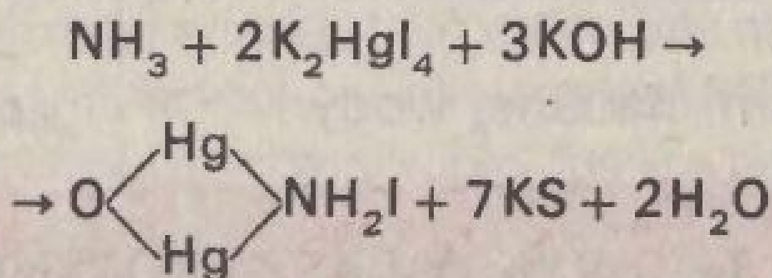
Zapamiętaj sobie koniecznie, że nawet śladowa zawartość amoniaku w wodzie świadczy o zachodzących w niej procesach rozkładu związków organicznych, których ostatecznym produktem jest właśnie amoniak. Pojawia się on często w studniach wiejskich, do których przesączają się zanieczyszczone wody powierzchniowe lub z gnojowiska.

Do jakościowego wykrywania amoniaku w wodzie, a także do jego ilościowego oznaczania stosowany jest tzw. *odczynnik Nesslera*. Odczynnikiem Nesslera jest **jodortęcian potasu,** związek kompleksowy o wzorze K_2HgI_4. Sporządzisz go w sposób następujący – 5 g jodku potasu KI rozpuść w 5 cm^3 destylowanej wody. Do roztworu tego dodawaj kroplami, stale mieszając, wodny nasycony roztwór **chlorku rtęciowego** $HgCl_2$. Powstaje czerwonobrunatny osad, któ-



ry po chwili ulega rozpuszczeniu. Nasycony roztwór $HgCl_2$ dodajesz kroplami do roztworu KI tak długo, aż powstający początkowo osad przestanie się już rozpuszczać. Następnie w 30 cm^3 wody rozpuść 15 g **wodorotlenku potasu KOH** i dodaj do poprzednio sporządzonego roztworu. Całość przenieś do kolbki miarowej na 100 cm^3, dodaj 0,5 cm^3 nasyconego roztworu $HgCl_2$ i dopełnij wodą destylowaną do objętości 100 cm^3. Tak otrzymany odczynnik Nesslera przechowuj w szczelnie zamkniętej butelce z ciemnego szkła. Jeśli takiej nie masz, to zwykłą butelkę szklaną owiń ciemnym papierem.

A oto jak wygląda schemat reakcji amoniaku z odczynnikiem Nesslera:



$$NH_3 + 2K_2HgI_4 + 3KOH \rightarrow$$

$$\rightarrow O\langle^{Hg}_{Hg}\rangle NH_2I + 7KS + 2H_2O$$

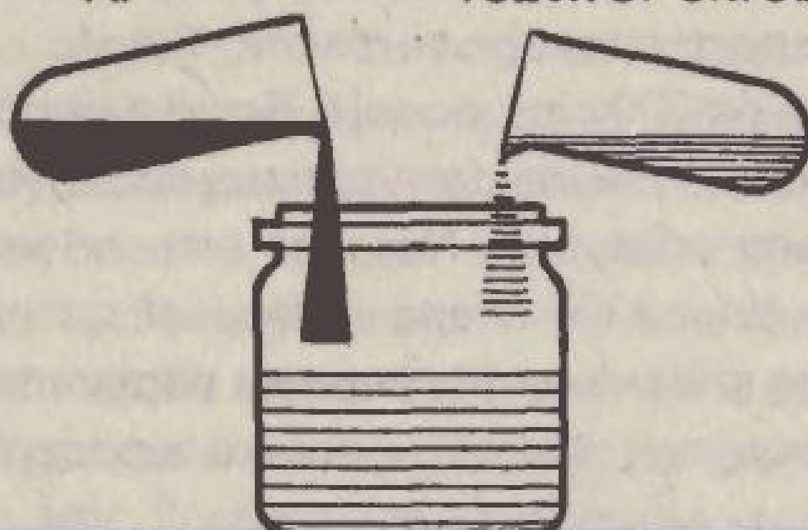
powstaje żółtopomarańczowy kompleks

Miarą zawartości amoniaku w wodzie jest intensywność barwy powstającego kompleksu. Próba z odczynnikiem Nesslera na amoniak jest bardzo czuła – pozwala wykryć już 0,05 mg amoniaku w 1 dm^3 (litrze) wody.

Azotany NO_3^- i azotyny NO_2^-

Obecność azotanów i azotynów w wodach powierzchniowych i studziennych świadczy o wypłukiwaniu z gleby nawozów sztucznych, np. **saletry amonowej NH_4NO_3** lub też o zachodzących procesach gnilnych związków organicznych,

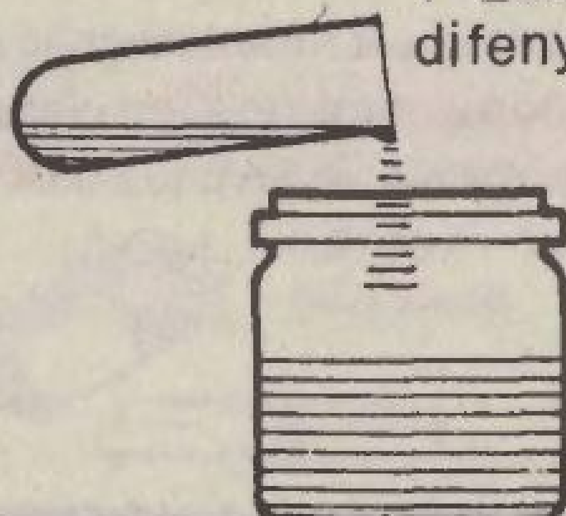
TAK WYKRYWASZ AZOTANY





50cm³ badanej wody	zawiera NO_2

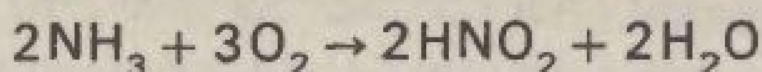
TAK WYKRYWASZ AZOTYNY





50cm³ badanej wody	zawiera NO_3

które poprzez amoniak utleniają się dalej do azotynów i azotanów, zgodnie z następującym schematem:



$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HNO_2 + 2H_2O$$



i dalej $$2HNO_2 + O_2 \rightarrow 2HNO_3$$

Azotyny NO_2^- w wodzie możesz wykryć za pomocą roztworu jodku potasu i roztworu skrobii. W tym celu w 20 cm^3 wody destylowanej rozpuść 1 g skrobii. A teraz do 50 cm^3 badanej wody dodaj 1 ÷ 2 cm^3 roztworu KI, dokładnie wstrząsaj, po czym dodaj 1 cm^3 wodnego roztworu skrobii. Jeżeli badana woda zawierała azotyny NO_2^-, wtedy pojawi się niebieskie zabarwienie.

– Dlaczego tak się dzieje? – pytasz. Otóż mechanizm reakcji polega na tym, że azotyny utleniają jon jodkowy I^- do jodu I_2, który natychmiast barwi skrobię. Reakcji tej nie dają azotany NO_3^-.

Z kolei do wykrywania azotanów wykorzystujesz barwną reakcję z difenyloaminą. W tym celu sporządzasz 10% roztwór difenyloaminy w stężonym H_2SO_4. Następnie do 50 cm^3 badanej wody dodajesz 1 ÷ 2 cm^3 roztworu difenyloaminy i całość dokładnie wytrząsasz. Jeżeli badana woda zawierała azotany, azotyny lub mieszankę tych anionów, to na granicy faz obu roztworów pojawi się wyraźna niebieska obwódka. Intensywność jej barwy jest miarą zawartości w wodzie anionów NO_2^- i NO_3^-.

Sam mechanizm reakcji polega na utlenianiu przez azotany lub azotyny związku difenyloaminy do tetrafenylohydrazyny według schematu:

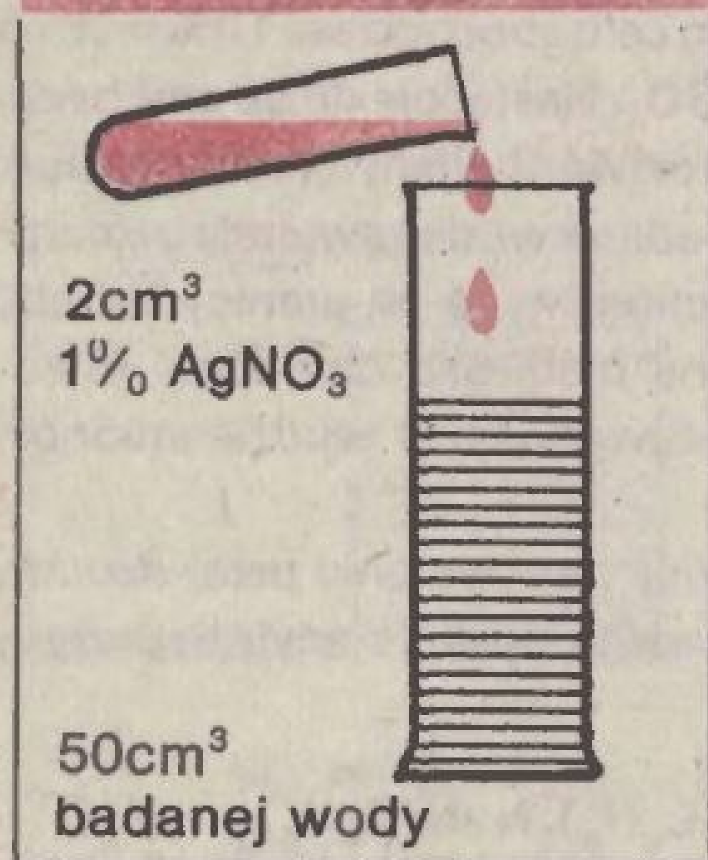


$$2(C_6H_5)_2NH + 1/2\ O_2 \rightarrow (C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2 + H_2O$$

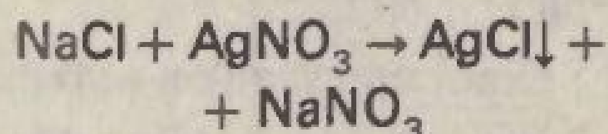
Opisana reakcja jest bardzo czuła i umożliwia wykrywanie już 0,05 mg azotanów lub azotynów w 1 decymetrze sześciennym badanej wody.

Chlorki Cl^-

Aniony chloru w wodzie pochodzą zwykle z samych procesów oczyszczania, to znaczy unieszkodliwiania bakterii chlorem, jak też z wypłukiwanych pokładów soli. Podkreślam słowo **„zwykle"**, bo aniony chloru mogą się czasem przedostać do wód powierzchniowych czy studziennych ze ścieków, a wówczas jest to sygnał poważnego niebezpieczeństwa. Zawartość anionów chloru pochodzącego z chlorowania wody i z soli może dochodzić do 25 mg/dm³. Jeżeli jednak zawartość chloru jest wyższa, świadczy to o prawdopodobnym zanieczyszczeniu wody ściekami.



Jakościowe wykrywanie i ilościowe oznaczanie chlorków prowadzi się za pomocą **azotanu srebra $AgNO_3$**. Co można zapisać reakcją:



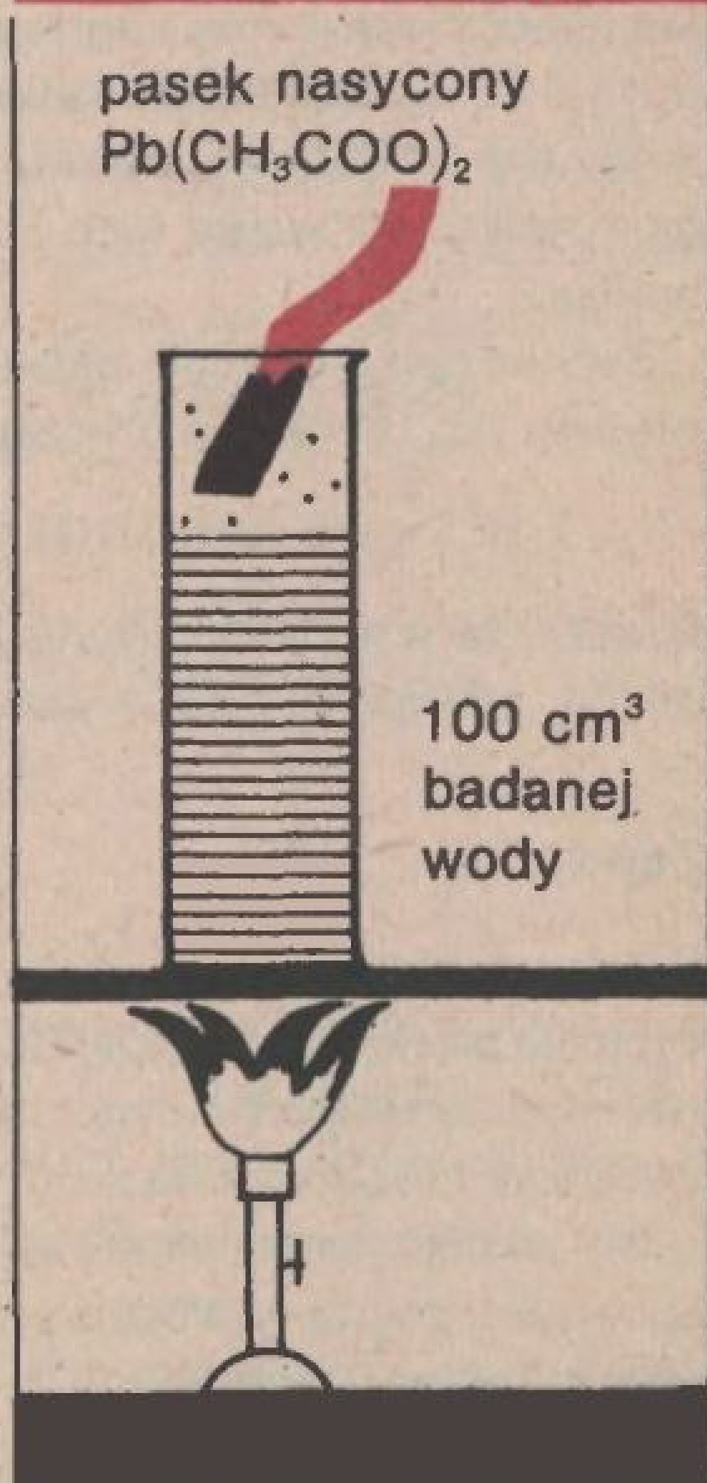
$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

powstaje biały serowaty nierozpuszczalny osad **chlorku srebra AgCl.**

(1)

Do 50 cm^3 badanej wody nalanej do wysokiego, wąskiego cylindra dodaj 2 cm^3 1% wodnego roztworu $AgNO_3$. W obecności anionów Cl^-, w zależności od ich zawartości, badana woda staje się lekko opalizująca, mętna, lub nawet wytrąca się biały kłaczkowaty osad. Radzę Ci, abyś stopień zmętnienia wody obserwował, patrząc z góry w wysoki cylinderek ustawiony na czarnym papierze.

Dodając do paru cylindrów napełnionych destylowaną wodą ściśle odmierzone ilości NaCl i roztworu $AgNO_3$, możesz sobie sam sporządzić skalę wzorcową zmętnienia, którą wizualnie porównasz ze zmętnieniem badanej wody.



Siarkowodór H_2S

Obecność tego gazu w wodzie czyni ją niezdatną do celów spożywczych. Woda zawierająca H_2S ma odrażający zapach zgniłych jajek. Zawartość H_2S

w wodzie świadczy o jej zanieczyszczeniu produktami rozkładu białek (zawartość siarki).

Niezależnie od badań organoleptycznych, czyli po prostu kosztowania i wąchania, siarkowodór w wodzie możesz wykryć za pomocą **octanu ołowiu (II) $Pb(CH_3COO)_2$**. W tym celu paski bibuły nasyć 10% wodnym roztworem octanu ołowiu (II). Następnie badaną wodę, około 100 cm^3, wlej do kolbki z wąską szyjką, ustaw na siatce azbestowej, np. na kuchence elektrycznej, i ogrzewaj do wrzenia. W szyjce kolbki umieść 2 ÷ 3 paski bibuły nasycone octanem ołowiu (II). Gdy woda się już ogrzeje, zaczną z niej uchodzić rozpuszczone gazy, jeżeli jest wśród nich H_2S, to paski natychmiast ściemnieją.

Zachodzącą reakcję powstawania czarnego **siarczku ołowiu (II), PbS,** możesz zapisać równaniem:



$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS + 2CH_3COOH$$

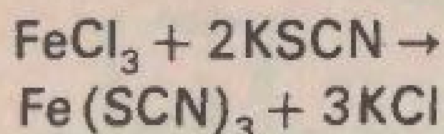
Reakcja ta jest bardzo czuła i pozwala wykryć H_2S nawet wtedy, gdy już nie jest wyczuwalny smakiem ani węchem.

Żelazo Fe^{3+}

Zawartość żelaza w wodach powierzchniowych i studziennych nie przekracza zwykle 0,3 ÷ 0,6 mg/dm^3. Wyjątek stanowią wody powierzchniowe z łąk i okolic torfiastych, bogatych zwykle w związki żelaza (rudy łąkowe).

Do jakościowego wykrywania i ilościowego oznaczania zawartości żelaza w wodzie wykorzystywana jest najczęściej reakcja barwna jonów Fe^{3+} z **rodankami** np. sodu, potasu lub **amonu NH_4SCN**. W obecności nawet śladów kationów

Fe^{3+} aniony rodankowe tworzą krwistoczerwone zabarwienie. Schemat tej reakcji możesz zapisać następująco:



$$FeCl_3 + 2KSCN \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3KCl$$

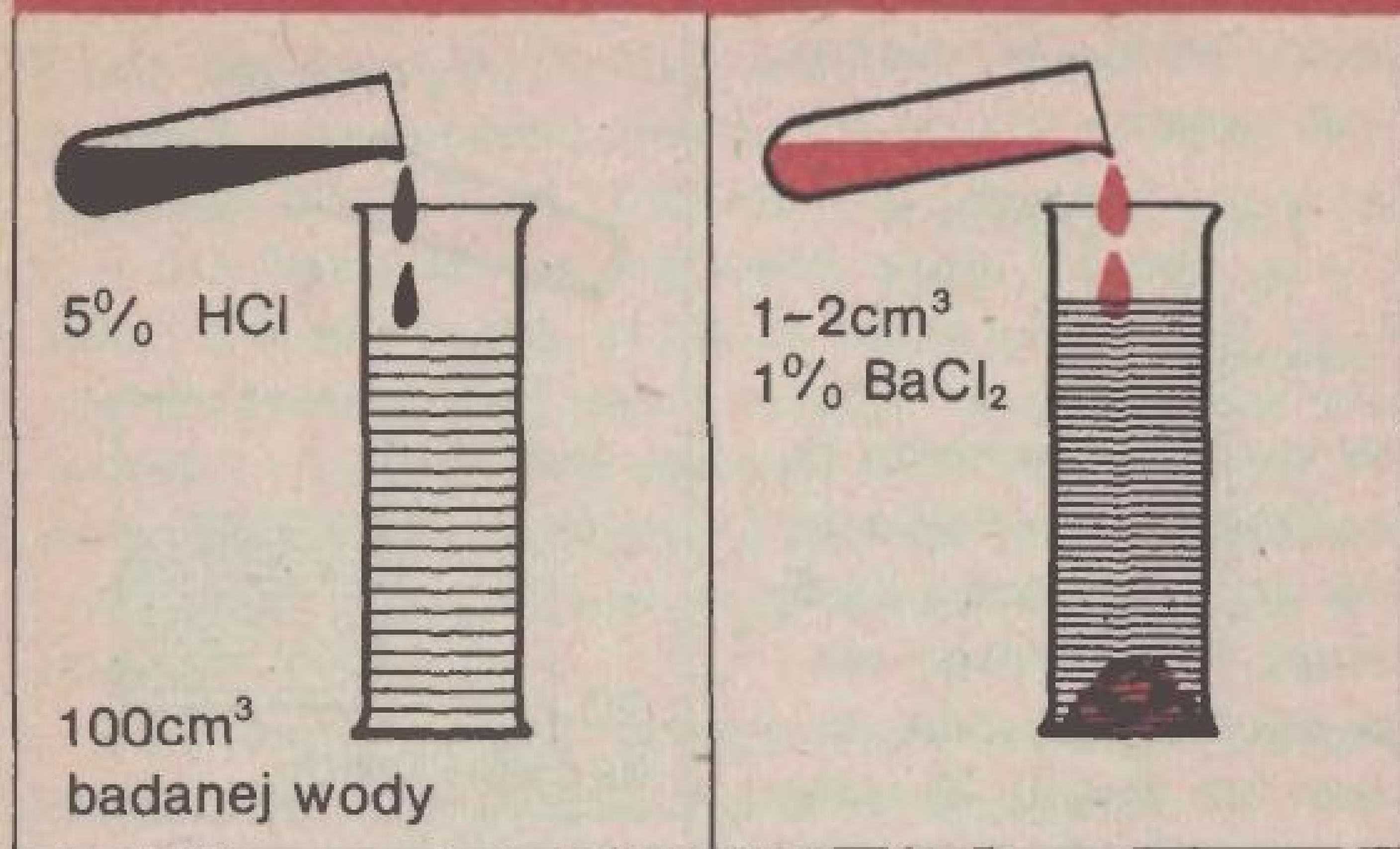
czerwony



W celu więc wykrycia w badanej wodzie żelaza do 20 cm^3 wody dodaj 2÷5 kropli 5% wodnego roztworu rodanku sodu, potasu lub amonu. W razie obecności żelaza pojawi się od razu czerwone zabarwienie. Intensywność tego zabarwienia jest proporcjonalna do stężenia kationów Fe^{3+}. Zapamiętaj sobie – reakcja z rodankiem jest bardzo czuła.

Siarczany SO_4^{2-}

Źródła pochodzenia siarczanów bywają różne. I tak w wodach powierzchniowych głównym ich źródłem są spłukane opadami nie przyswojone jeszcze przez glebę nawozy sztuczne, np. **siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$**. Z kolei w wodach głębinowych siarczany pochodzą zwykle z minerałów rozpuszczonych w czasie wędrówki podziemnej, np. **siarczanu magnezu $MgSO_4$**. Tak czy inaczej, znaczna zawartość, siar-



czanów w wodzie pitnej nie jest wskazana. Aniony siarczanowe SO_4^{2-} wykrywamy, jak też i ilościowo oznaczamy, za pomocą **chlorku boru $BaCl_2$**. Do próbki badanej wody wlanej do wysokiego, wąskiego cylindra (100 cm³) dodaj 1 cm³ 5% HCl i następnie 1 ÷ 2 cm³ 1% wodnego roztworu **chlorku baru $BaCl_2$**.

Jesteś zawiedziony, bo początkowo nic się nie dzieje. Ale po paru minutach, jeżeli woda zawierała aniony SO_4^{2-}, zacznie mętnieć, a następnie na dnie zgromadzi się biały nierozpuszczalny osad siarczanu baru. Powstał on zgodnie z reakcją:



$$(NH_4)_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NH_4Cl$$


lub $MgSO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + MgCl_2$.

Jeżeli zależy Ci na ilościowym oznaczeniu anionów SO_4^{2-}, to osad ten odsącz, wysusz, wypraż i zważ.

Utlenialność wody

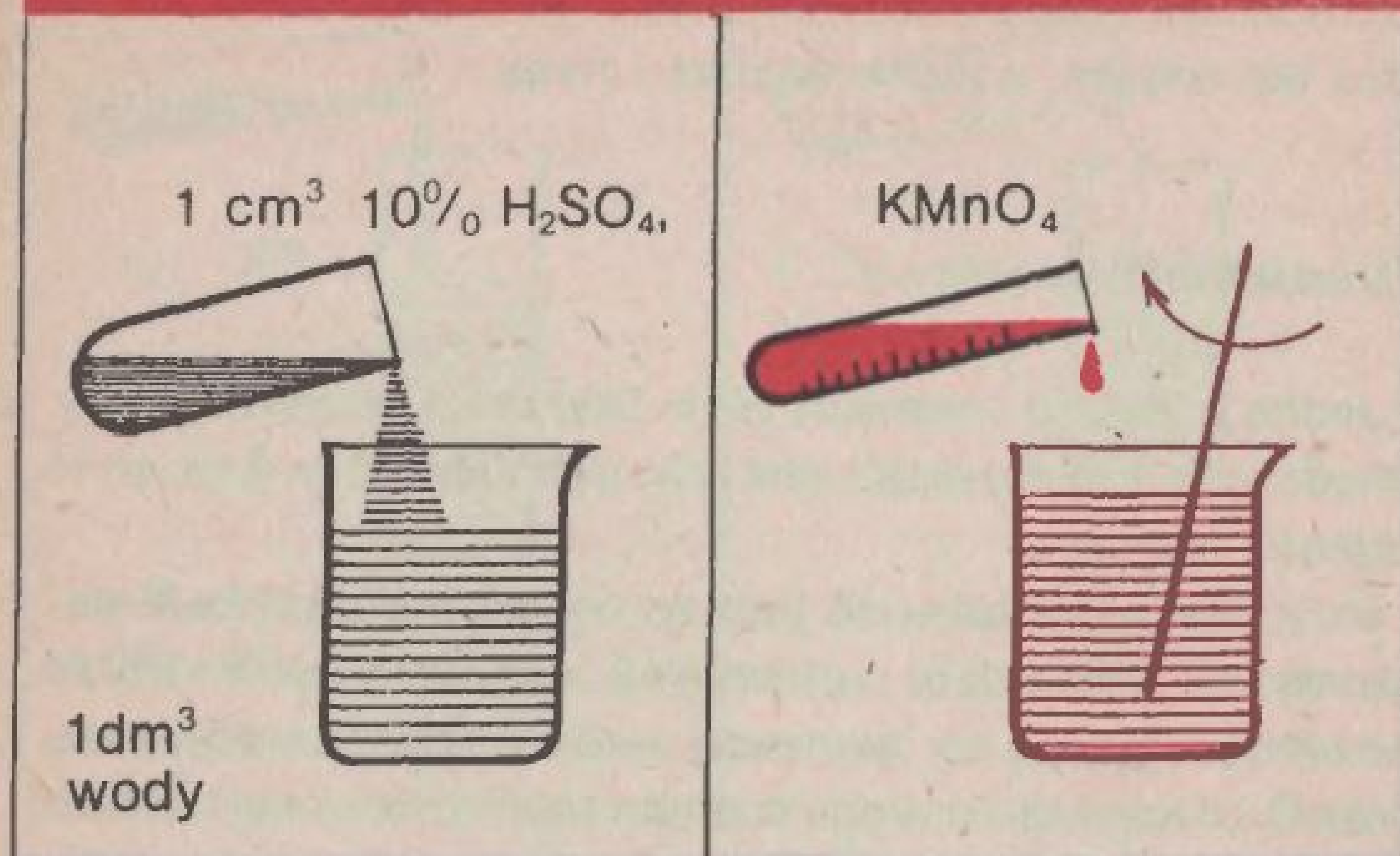
Jedną z bardzo ważnych cech fizykochemicznych wody, świadczącą o jej czystości, jest tzw. utlenialność. – A to, co to takiego? – pytasz.

Otóż tzw. **utlenialność jest to umowny wskaźnik zawartości w wodzie substancji redukujących, które możemy utlenić za pomocą nadmanganianu potasu $KMnO_4$.** Oczywiście woda jest tym lepsza, im mniej zawiera takich substancji. Ale pamiętaj, że utlenialność wody oznaczana może być na zimno i na gorąco. Przy oznaczaniu na zimno utlenianiu ulegają przede wszystkim sole żelaza dwuwartościowego Fe^{2+}, siarczyny SO_3^{2-}, siarczki S^{2-}, azotyny NO_2^-, a więc przede wszystkim substancje nieorganiczne. Natomiast przy oznaczaniu na gorąco utlenianiu ulegają wymienione już substancje nieorganiczne, ale też i substancje organiczne, które na zimno praktycznie nie reagują z nadmanganianem potasu.

Inaczej mówiąc, oznaczanie na gorąco daje Ci sumy wszystkich zawartych w wodzie substancji redukujących tak organicznych, jak i nieorganicznych, natomiast przy utlenianiu na zimno oznaczasz jedynie utlenialne substancje nieorganiczne.

Utlenialność wody wyrażamy zwykle w miligramach zuży-

BADANIE UTLENIALNOŚCI NA ZIMNO



tego $KMnO_4$ albo w przeliczeniu na miligramy tlenu zużytego na 1 dm³ badanej wody.

Proponuję, abyśmy badania rozpoczęli od sporządzenia odpowiedniego odczynnika, którym jest 0,01-molowy wodny roztwór **nadmanganianu potasu $KMnO_4$**. Gdy już masz gotowy ten odczynnik, napełnij nim biuretę miarową, a do dużej zlewki nalej 1 dm³ badanej wody i dodaj 1 cm³ 10% H_2SO_4. Do badanej wody z biurety, ale koniecznie po kropli, dodawaj roztwór $KMnO_4$, po czym zawartość zlewki bardzo dokładnie mieszaj. Łatwo zauważysz, że początkowo każda kropla $KMnO_4$ barwi wodę w zlewce na różowo, ale po chwili mieszania barwa ta zniknie. Właśnie to znikanie różowego zabarwienia dowodzi, że zawarte w wodzie substancje utleniają się, redukując zarazem $KMnO_4$.

Roztwór $KMnO_4$ dodajesz po kropli tak długo, aż pojawi się trwałe, już nieznikające nawet po długim mieszaniu, różowe zabarwienie wody. Odczytujesz ilość zużytego 0,01-molowego roztworu $KMnO_4$ i obliczasz, ile miligramów $KMnO_4$ zużyłeś na 1 dm^3 badanej wody. Zwykle jego ilość nie przekracza 10 mg $KMnO_4$ na 1 dm^3 wody. To było oznaczanie utlenialności na zimno.

Spróbuj wykonać teraz oznaczanie utlenialności wody na gorąco.

W tym celu jeszcze raz wodę, tego samego pochodzenia i również w ilości 1 dm^3 (litra), zakwaś tak, jak i poprzednio, 1 cm^3 10% H_2SO_4, po czym ogrzewaj do temperatury 80 ÷ 90°C i zacznij po kropli dodawać 0,01-molowy roztwór $KMnO_4$. Roztwór dodawaj powoli, dosłownie kroplami, cały czas mieszając wodę tak długo, aż pojawi się znane Ci już trwałe różowe zabarwienie. Z łatwością zauważysz, że przy miareczkowaniu na gorąco roztwór odbarwia się o wiele szybciej, niż to miało miejsce podczas miareczkowania na zimno. Jest to zjawisko zupełnie normalne, bo z podniesieniem temperatury wzrasta znacznie szybkość większości reakcji chemicznych, a więc i reakcji utleniania. Poza tym podczas miareczkowania na gorąco dochodzą do głosu, a więc biorą udział w reakcjach związki organiczne, praktycznie zupełnie bierne w temperaturze pokojowej.

Bardzo jestem ciekaw, jakie wyniki da Ci miareczkowanie tej samej wody na gorąco, w porównaniu z miareczkowaniem na zimno. Zwykle wynik na gorąco jest wyższy średnio o 10% od wyniku miareczkowania na zimno. Jeśli więc takie uzyskałeś wyniki, to masz prawo być zadowolony ze swojej pracy.

Twardość wody

Nie ma co ukrywać, że w Twoich badaniach wody i metodach wykrywania różnych jej zanieczyszczeń doszedłeś wreszcie do jednej z najistotniejszych spraw, a mianowicie do tzw. twardości wody. O ile bowiem omówione poprzednio zanieczyszczenia występują na szczęście raczej sporadycznie, jak np. H_2S czy NO_2^-, a śladowe ilości żelaza czy chloru nic nam właściwie nie szkodzą, o tyle twardość wody jest jej cechą nierozłączną, a różnice polegają tylko na ilościowej zawartości domieszek. Woda miękka ma też swą twardość, tyle, że niską. O twardości zerowej można bowiem mówić dopiero przy wodzie redestylowanej.

Z przykrych doświadczeń wiadomo, jakie kłopoty w gospodarstwie domowym sprawia twarda woda. Oto mydło nie chce się pienić, a zamiast piany tworzy się serowaty, szary osad, za to naczynie, a przede wszystkim imbryk, w którym gotowana jest woda, pokrywa stale od środka gruba warstwa kamienia. Twarda woda napuszczona do domowej instalacji centralnego ogrzewania oblepia kamieniem kocioł, zamula grzejniki i przewody czy też zatyka wężownice gazowych piecyków łazienkowych. Lepiej nawet nie wyobra-



woda twarda + mydło = osad

woda miękka + mydło = brak osadu

zać sobie, co by się stało, gdybyśmy taką wodą zasilali wysokoprężne kotły parowe, czy też użyli jej do produkcji artykułów spożywczych.

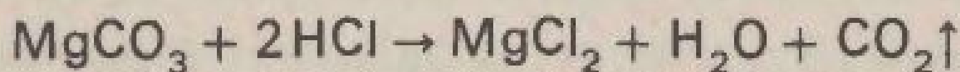
A wszystkiemu jest winna właśnie twardość wody. – No dobrze, ale od czego ona pochodzi i co ją wywołuje? – chcesz wiedzieć.

Otóż **twardość wody jest ściśle związana z zawartymi w niej solami wapnia, magnezu, a czasem i związkami krzemu.** To właśnie z tych soli w naczyniach, kotłach CO i urządzeniach przemysłowych tworzy się twardy osad zwany **kamieniem kotłowym.** Składa się on głównie z **węglanu wapnia $CaCO_3$, węglanu magnezu $MgCO_3$, wodorotlenku magnezu $Mg(OH)_2$**, a czasem i **krzemionki SiO_2**. Kamień kotłowy bardzo źle przewodzi ciepło, przez co jego już 1 ÷ 2-milimetrowej grubości warstewka w kotle zwiększa blisko o 50% zużycie paliwa.

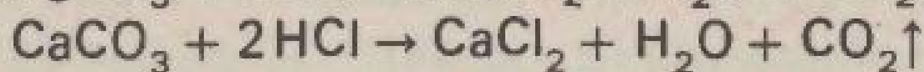
Gdy warstwa kamienia stanie się jeszcze grubsza, wskutek pogorszenia się wymiany ciepła, dochodzi do bardzo silnych lokalnych eksplozji kotła. Co prawda naszemu poczciwemu domowemu imbrykowi nie grozi rozerwanie, ale gruba warstwa kamienia kotłowego znacznie przedłuża czas zagotowania wody, a więc i zwiększa ilość zużytego gazu czy energii elektrycznej.

Aby poznać bliżej naszego wroga i umieć na przyszłość go zwalczać, spróbuj odłupać z czajnika parę kawałeczków kamienia. Do dwu probówek wlej, ale tylko do połowy, do jednej 5% spożywczy kwas octowy, a do drugiej 3 ÷ 5% kwas solny HCl. Teraz do obu probówek wrzuć po kawałeczku odłupanego z czajnika kamienia kotłowego. – Czy widzisz, co się stało?

Oto natychmiast po wrzuceniu Twoich kawałeczków ciecze w obu probówkach burzą się i syczą. Nic dziwnego, głównym składnikiem kamienia kotłowego są: węglan wapnia i magnezu, które bardzo gwałtownie reagują z kwasem wydzielając gaz CO_2:



$$MgCO_3 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$



$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Podobnie $MgCO_3$ i $CaCO_3$ reagują z każdym kwasem, nawet i ze słabym kwasem octowym. – Jaki więc płynie dla Ciebie praktyczny wniosek z tego doświadczenia?

Gdy masz w domu zarośnięty kamieniem imbryk czy garnuszek, to należy nalać do niego 5% lub lepiej 10% octu spożywczego i postawić go na 1 ÷ 2 godziny. Po tym czasie kamień ulegnie już rozpuszczeniu (radzę Ci szczególną uwagę zwrócić na wypełnienie wnętrza dziobka). Rozpuszczenie kamienia bardzo przyspieszy ogrzanie całości do 60 ÷ 70°C. Po bardzo dokładnym wypłukaniu wnętrze czajnika będzie jak nowe!

Różne rodzaje twardości

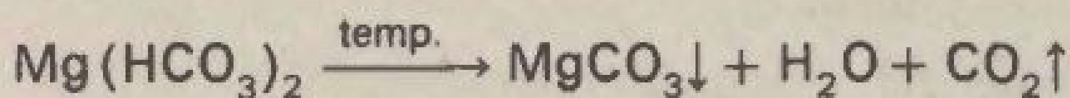
Zajęci badaniem i zwalczaniem kamienia kotłowego zapomnieliśmy trochę o głównym naszym temacie, a mianowicie o twardości wody. Wiesz już, że powodują ją, i to z jakimi skutkami, związki wapnia i magnezu. Ale okazuje się, że jest ich trochę więcej. Otóż aby lepiej określać twardość wody, dzielimy ją na 3 rodzaje:

– **twardość przemijającą** (tzw. **węglanową**),
– **twardość stałą** (tzw. **trwałą**),
– **twardość ogólną** (tzw. **całkowitą**)

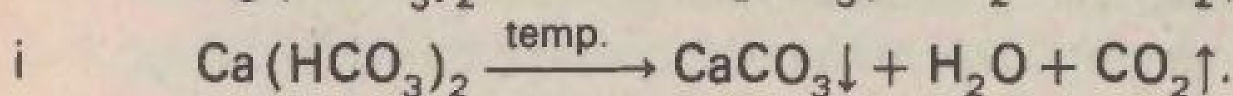
Zacznijmy od twardości przemijającej. Odpowiedzialność za ten rodzaj twardości wody ponoszą: **kwaśne węglany wapnia $Ca(HCO_3)_2$** oraz nieodłączny towarzysz związków wapnia – **kwaśny węglan magnezu** $Mg(HCO_3)_2$.

Masz ochotę się spytać: – Skąd się te związki biorą w wodzie?

Otóż swą obecność zawdzięczają one rozpuszczonemu w wodzie gazowi CO_2. Woda nasycona tym gazem podczas swej podziemnej wędrówki rozpuszcza sole wapnia i magnezu. Gdy taką wodę ogrzejesz, wtedy rozpoczyna się termiczny rozkład kwaśnych węglanów, przy czym uchodzi gaz CO_2, a na dnie i ściankach naczynia osadzają się obojętne węglany. Reakcje te możesz zapisać równaniami:



$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{temp.}} MgCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$$



i $$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{temp.}} CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Ponieważ podczas ogrzewania rozpuszczalne kwaśne węglany przechodzą w nierozpuszczalne osady, ten rodzaj twardości nazywamy twardością przemijającą.

Twardość wody przemijającą, czyli właśnie węglanową, mozesz oznaczyć przez miareczkowanie badanej wody 0,01--molowym HCl w obecności *wskaźnika* – **oranżu metylowego.** Podczas miareczkowania zachodzą reakcje:



$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$



i $$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow.$$

Miarą przemijającej twardości wody jest ilość zużytego HCl, ale pamiętaj, że dotyczy to tylko twardości węglanowej.

Twardość stała, zwana też trwałą, wywołana jest obęcnością w wodzie siarczanów, chlorków i azotanów wapnia oraz magnezu. Z pewnym uproszczeniem możemy przyjąć, że twardość stała wody jest to twardość wody przegotowanej, w której rozkładowi uległy już kwaśne węglany wapnia i magnezu, a powstałe w nich obojętne węglany jako nierozpuszczalne osądy na dnie bądź ściankach naczynia.

Twardość ogólną bądź całkowitą stanowi suma twardości przemijającej i twardości stałej wody. Inaczej mówiąc, twardość ogólna jest to twardość wody surowej, nie gotowanej i obejmuje ona zawartość wszystkich rodzajów związków wapnia i magnezu. Twardość całkowitą wody wyraża się dwojako:

a) w milivalach [mval],

b) w umownych stopniach niemieckich [N°].

Milival jest to ilość miligramorównoważników związków wapnia czy magnezu, zawartych w 1 dm^3 badanej wody [mval/dm^3]. Z kolei umowny niemiecki stopień twardości 1N° odpowiada zawartości 10 mg CaO lub 7,19 mg MgO w 1 dm^3 wody.

TWARDOŚĆ OGÓLNA

twardość przemijajaca

twardość stała

Pomiędzy więc obiema metodami wyrażania twardości wody zachodzi następująca zależność:

1 mval = 28 mg CaO, czyli 2,8°N,

zaś 1°N = 0,357 mval/dm³.

Jednym z najstarszych sposobów ilościowego oznaczania twardości całkowitej wody jest tzw. *metoda Clarka,* która dzięki swej wielkiej prostocie stosowana jest powszechnie po dziś dzień.

Aby należycie zrozumieć metodę Clarka, przypomnij sobie, jak przebiega proces mycia się zwykłym mydłem (nie syntetycznymi detergentami czy szamponem) w bardzo twardej wodzie studziennej. Oto początkowo mydło nie chce się pienić, lecz powstaje jedynie szarawy kłaczkowaty osad. Dopiero po pewnym czasie, gdy utworzy się już sporo tego osadu, mydło zaczyna się pienić. Dla chemika wytłumaczenie tego zjawiska jest bardzo proste – oto mydło, czyli sól sodowa kwasów tłuszczowych, w połączeniu z obecnymi w wodzie kationami Ca^{2+} i Mg^{2+} dają nierozpuszczalne osady soli wapnia i magnezu kwasów tłuszczowych:



$$CaCl_2 + 2C_{15}H_{31}COONa \rightarrow (C_{15}H_{31}COO)_2Ca\downarrow + NaCl$$

Dlatego też mydło tak długo nie będzie się pienić w wodzie twardej, aż cała zawartość kationów Ca^{2+} i Mg^{2+} nie zostanie związana w postaci nierozpuszczalnego osadu. Dopiero gdy to nastąpi, mydło może już wytwarzać potrzebną do dobrego mycia pianę.

Ze zjawiska tego korzystamy właśnie przy oznaczaniu twardości całkowitej wody metodą Clarka. Oto do zamykanego szczelnie naczynia, 100 cm³ lub 1000 cm³, dodajesz stopnio-

wo małymi porcjami mianowany roztwór mydła. Po każdorazowym dodaniu porcji roztworu mydła naczynie zamykasz i dokładnie wstrząsasz. W ten sposób postępujesz aż do chwili uzyskania już trwałej, nie znikającej piany. A przecież wiesz, że obfita trwała piana pojawi się dopiero wówczas, gdy zostaną strącone mydłem wszystkie kationy Ca^{2+} i Mg^{2+}. Miarą więc całkowitej twardości wody jest ilość mydła zużytego do badań danej wody. A oto jakie są realia twardości:

Stopień twardości		Jakość
[1°N]	[mval/dm³]	
0–5	0–1,78	woda bardzo miękka
5–10	1,78–3,57	woda miękka
10–15	3,57–5,35	woda lekko twarda
15–20	5,35–7,13	woda dosyć twarda
20–30	7,13–10,7	woda twarda
30	. 10,7	woda bardzo twarda

Serdecznie namawiam Cię, abyś w miarę swych skromnych możliwości laboratoryjnych wykonał takie badania wody. Ale nie tylko wody w swojej miejscowości. Interesujące będzie porównanie twardości wody wodociągowej z twardością wody deszczowej, studziennej, wody ze stawów, potoków, wody źródlanej. Bardzo jestem ciekawy, jakie uzyskasz wyniki, ale jeszcze ważniejsze – jakie z tego wyciągniesz wnioski.

Na własne potrzeby

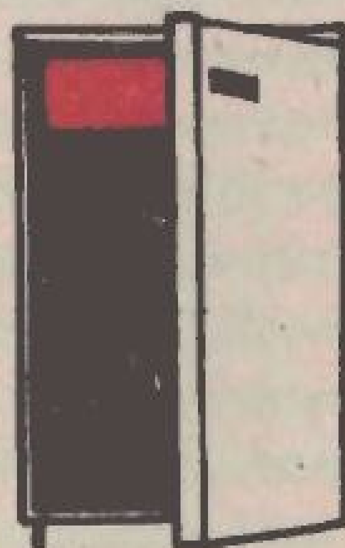
Nadeszła wreszcie pora abyś zebrał owoce swoich dotychczasowych zainteresowań wodą, jej zanieczyszczeniami i właściwościami. Po prostu postaramy się teraz praktycznie spożytkować zdobyte wiadomości o oczyszczaniu wody.

Ponieważ koszula najbliższa jest ciału, jako chemicy eksperymentatorzy zaczniemy od wody koniecznej w Twoim domowym laboratorium. Pamiętaj, że obowiązuje tu obiektywność myślenia i działanie racjonalne. – Po prostu chodzi o to, aby do zabicia muchy nie konstruować laserowego działa elektronicznego, czyli przekładając to na nasz język, aby nie przesadzać z czystością wody tam, gdzie to nie jest konieczne.

I tak musisz przyjąć za zasadę, że do rozpuszczania substancji czy przemywania osadów nie będziesz używać wody wodociągowej czy też studziennej. – A więc konieczna jest woda destylowana? – mówisz smętnym głosem. – Ale skąd ją wziąć? Otóż nic podobnego. W wielu przypadkach wodę destylowaną możesz śmiało za-



ZAMIAST WODY DESTYLOWANEJ



stąpić świeżą deszczówką, czy też wodą uzyskaną ze szronu lodówkowego.

Zacznę od deszczówki. Do Twoich celów doskonale nadaje się deszczówka zebrana w czystym naczyniu, np. w miednicy polipropylenowej czy jakimś innym płaskim naczyniu polietylenowym lub z polichlorku winylu. Podkreślam, że woda musi być w naczyniach tych zebrana bezpośrednio, a nie przelana z rynien czy rur spustowych. Taka woda spłukuje z dachu liczne zanieczyszczenia, a i sama styczność z pordzewiałymi zwykle i brudnymi metalowymi rynnami i rurami spustowymi też na czystość dobrze nie wpływa. A więc pamiętaj, że woda musi pochodzić bezpośrednio z „nieba", ale też z jednym ważnym zastrzeżeniem. Przypominam, że pierwsze krople deszczu dopiero oczyszczają atmosferę. Nad dużymi ośrodkami przemysłowymi oraz miastami pierwsze krople deszczu to rozcieńczony **kwas siarkowy H_2SO_4**.

Widzę, że kręcisz z powątpiewaniem głową. Tak, dosłownie, kwas siarkowy. – Ale skąd on się bierze? – powątpiewasz dalej.

Po prostu w atmosferze miejskiej i nad dużymi ośrodkami przemysłowymi znajduje się wiele SO_2. W połączeniu z tlenem i wodą masz gotowy kwas siarkowy. Na szczęście po 10÷15 minutach padania deszczu powietrze się już o tyle oczyszcza, że możesz do czystego naczynia z tworzywa sztucznego zbierać wodę doskonale nadającą się do prac laboratoryjnych.

A teraz parę słów o następnym źródle wody czystej, która w wielu Twoich pracach laboratoryjnych z powodzeniem zastąpi prawdziwą wodę destylowaną. Mam tu na myśli stopiony szron z lodówek domowych.

Tobie, któremu nie obce są sprawy gospodarstwa domowego, znany jest doskonale widok oszronionego, a nawet całkowicie pokrytego szronem i lodem parownika lodówki czy chłodziarki. Co jakiś czas, gdy warstwa szronu stanie się już zbyt gruba, lodówkę należy wyłączyć, aby nastąpiło tzw. odszronienie, czyli mówiąc zwyczajnie – stopienie się i odpadnięcie lodu. Pomyśl tylko przez moment, czym jest i z czego powstał ten szron? Przecież stanowi go skrzepła para wodna. Ilość pary wodnej zawartej w powietrzu zależy ściśle od temperatury. Na zimnych powierzchniach parownika skrapla się zawarta w powietrzu para wodna i natychmiast przechodzi w lód. Inaczej mówiąc, szron gromadzący się w lodówce, utworzony jest z wody destylowanej. Przechowywane w lodówce płyny, a więc mleko, kompoty, zupy, nie dość szczelnie zamknięte – parują. Wysychają, czyli pozbywają się pary wodnej nawet produkty stałe jak ser, mięso, wędliny, przetwory mączne. Do lodówki, nawet najszczelniejszej, podczas otwierania dostaje się powietrze z pomieszczenia, w którym stoi, a zawiera ono w każdym m^3 kilkadziesiąt g pary wodnej.

Normalnie podczas odmrażania lodówki odpadający płatami szron jest wyrzucany. Tymczasem jest to dla Ciebie chemika bardzo cenny surowiec. Po stopieniu się szronu otrzymasz wodę, która w większości Twoich prac całkowicie zastąpi Ci wodę destylowaną. Taka woda, nazwijmy ją kondensacyjną, nie zawiera soli mineralnych ani szkodliwych dla Ciebie związków chloru. Może natomiast czasem zawierać śladowe zanieczyszczenia związkami organicznymi. Dlatego też wody takiej nie radzimy Ci stosować do uzupełniania poziomu elektrolitu w akumulatorach ołowiowych, które są specjalnie wrażliwe na zanieczyszczenia organiczne.

UPROSZCZONY ZESTAW DO DESTYLACJI WODY



zestaw laboratoryjny dostarczy na godzinę zaledwie 150 ÷ 200 cm^3 wody destylowanej. A więc do uzyskania 1 dm^3 zużyjesz co najmniej 6 kWh energii elektrycznej bądź też wypalisz pół butli turystycznej gazu propan-butan. A ile pójdzie jeszcze do tego wody do chłodzenia!

Tak więc „produkcję" wody destylowanej tą metodą podejmij tylko w przypadkach wyjątkowych, jak to się mówi – podbramkowych. Pytasz się: – Skąd więc brać potrzebną na co dzień w laboratoriach prawdziwą wodę destylowaną?

Najpopularniejsze i łatwo dostępne źródła to: apteka, stacja benzynowa, zakład obsługi akumulatorów.

Idąc do apteki musisz wziąć ze sobą czyste naczynie. Najlepiej się do tego celu nadaje mały kanister czy butelka polietylenowa, ale koniecznie bezbarwna. Woda destylowana na stacjach benzynowych sprzedawana jest luzem (z dużych pojemników) albo w butelkach 1 dm^3 lub też w zaspawanych odcinkach rurki polietylenowej (ok. 150 cm^3). Otrzymanie wody destylowanej w zakładach ładujących akumulatory jest

oczywiście zależne od dobrej woli pracowników, no i Twojej umiejętności obcowania z ludźmi.

Pamiętaj, że do transportu, a tym bardziej przechowywania wody destylowanej nie wolno Ci używać nawet najlepiej umytych puszek po konserwach, kubków aluminiowych czy jakichkolwiek innych naczyć metalowych, ponieważ ścianki tych naczyń reagując z wodą zanieczyszczą ją jonami metali.

Domowe odżelazianie wody

Woda zawierająca dużo związków żelaza (jak je wykrywać już wiesz) nie nadaje się do prania, bo jest po pierwsze twarda, a ponadto wytrącają się z niej brunatne osady **wodorotlenku żelaza (III) $Fe(OH)_3$**, które brudzą bieliznę, zwłaszcza białą. W celu odżelazienia wody możesz:

1 – dodać wapno gaszone $Ca(OH)_2$,
2 – wodę napowietrzyć.

Sposób pierwszy: Na 100 dm^3 wody dodajesz $60 \div 80$ g **wapna gaszonego $Ca(OH)_2$**, całość dokładnie mieszasz i czekasz 1 godzinę aż powstały osad $Fe(OH)_3$ opadnie całkowicie na dno naczynia. Pamiętaj, że tak odżelaziona woda nie nadaje się do celów spożywczych nawet po przegotowaniu, można więc ją stosować tylko do prania.
Sposób drugi: Napowietrzanie wody polega na jej rozpyleniu tak, aby zwiększyć powierzchnię i czas reakcji kropelek wody z powietrzem. Najprostszym spsobem napowietrzania jest napełnienie otwartego zbiornika wodą rozpyloną przez sitka z wysokości ok. 2 metrów, lub w postaci fontanny.

Woda napowietrzona czyli nasycona powietrzem, a więc i tlenem, musi przebywać w otwartym zbiorniku ok. 3 godzin, aby wytworzone osady **wodorotlenku żelaza (III) $Fe(OH)_3$** opadły całkowicie na dno zbiornika. Warto abyś zapamiętał, że odżelaziona przez napowietrzenie woda nadaje się doskonale do celów spożywczych, jak też oczywiście do prania.

Domowe zmiękczanie wody twardej

Jak już wiesz, twardość wody wywołana jest obecnością związków wapnia i magnezu. Mydło w twardej wodzie pieni się bardzo źle i tworzy obfity, nierozpuszczalny osad szkodliwy dla bielizny. Jeżeli stwierdzisz już, że jest to przede wszystkim twardość przemijająca, czyli węglanowa, wtedy sprawa jest bardzo prosta, bo taką twardą wodę wystarczy po prostu zagotować w otwartym naczyniu i pogotować parę minut. Kwaśne węglany ulegną wówczas rozkładowi, osad osiądzie na ściankach naczynia i po zmartwieniu.

Natomiast twardość wody całkowitą usuwać możesz przez:
1 – dodanie wapna gaszonego i sody,
2 – przepuszczenie wody przez warstwę jonitów.
W pierwszym przypadku na 100 dm^3 wody dodajesz 100 g zawiesiny **wapna gaszonego $Ca(OH)_2$** i całość mieszasz. Po godzinie, gdy opadną już na dno powstałe osady węglanów, na 100 litrów wody dodajesz 60 g **sody Na_2CO_3**, całość mieszasz i czekasz ponownie godzinę. Pamiętaj, że tak zmiękczona woda może być przeznaczona tylko do prania. Natomiast nie nadaje się ona zupełnie do celów spożywczych, nawet po przegotowaniu.

Z kolei **jonity są to syntetyczne żywice organiczne odznaczające się zdolnością wymiany jonów.** Jonity zatrzymują obecne w wodzie aniony i kationy. W kraju produkowane są kationity MK II i MK III oraz anionit GM 800.

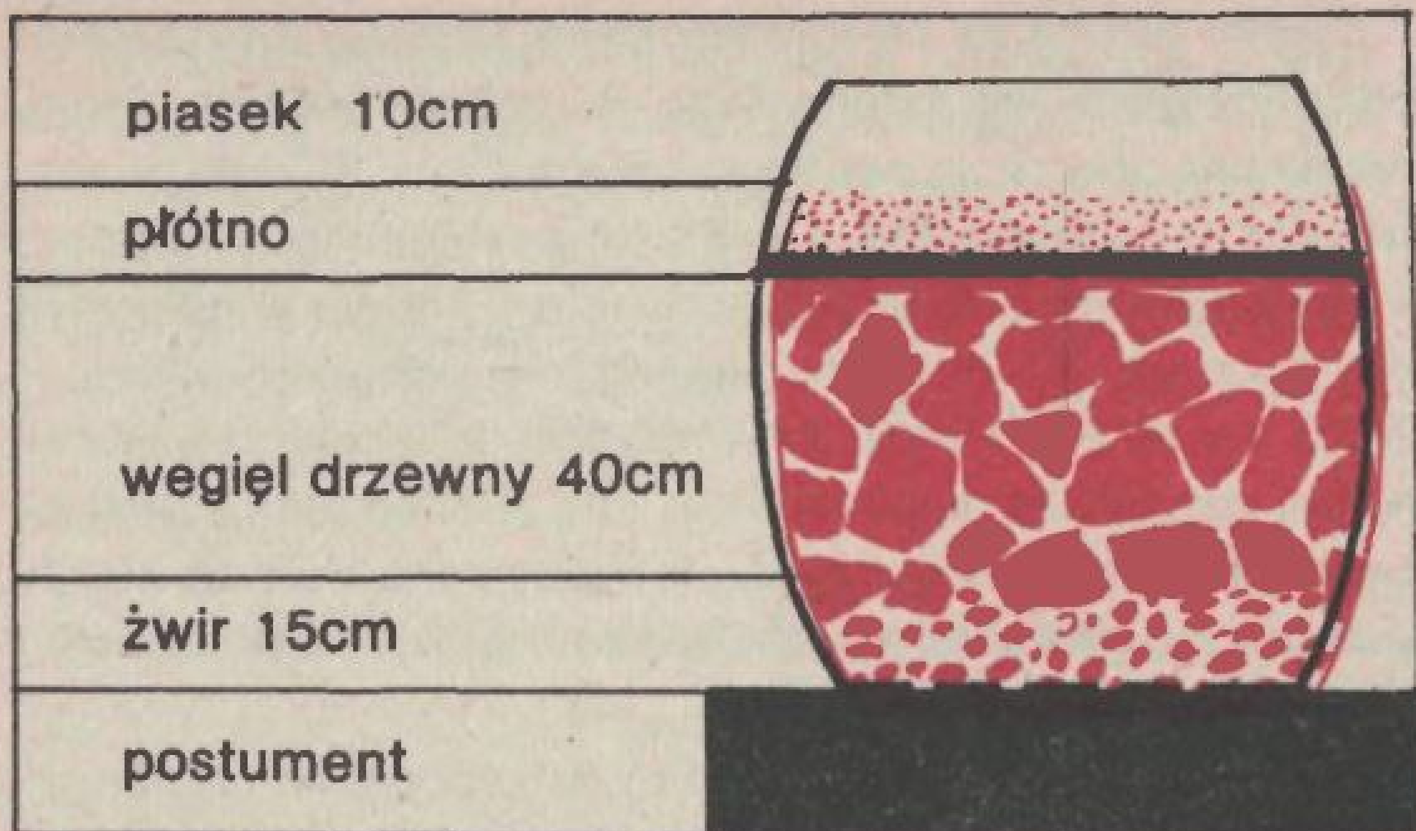
Dwie metrowej długości ustawione pionowo winidurowe rury średnicy 50÷80 mm napełnia się jedną kationitem, a drugą anionitem. Woda przeznaczona do oczyszczania powinna przepływać najpierw przez rurę z kationitem, a następnie z anionitem. Tak oczyszczona woda nadaje się do wszelkich potrzeb gospodarczych. Do celów spożywczych nie wymaga gotowania.

Swoją drogą radzę Ci znanym już sposobem oznaczyć twardość wody surowej, a następnie twardość wody zmiękczonej domowym sposobem.

Polowe oczyszczanie wody do celów spożywczych

Polowe oczyszczanie wody z rzek, jezior i strumyków, tak przecież ważne na obozach, polega przede wszystkim na usuwaniu zawiesin i zanieczyszczeń mechanicznych. Tak oczyszczona woda może być używana do celów spożywczych **tylko po przegotowaniu,** bo zawiera jeszcze liczne drobnoustroje.

Do polowego oczyszczania wody musisz wykonać filtr napełniony żwirem, węglem drzewnym i piaskiem. Poradzę Ci, jak go wykonać: W dnie czystej, drewnianej beczki wywierć gęsto małe otwory. Do beczki ustawionej na odpowiednim postumencie wsyp 15 cm warstwę przepłukanego żwiru (o ziarnie 3÷5 mm), a następnie 40 cm warstwę węgla drzewnego. Na węglu połóż krążek rzadkiego płótna, po czym nasyp



10 cm warstwę przemytego piasku. Beczkę-filtr musisz napełnić ostrożne tak, aby nie rozmyć górnej warstwy piasku. Woda sącząca się przez pierwsze 30 minut nie nadaje się jeszcze do użycia. Po tym dopiero czasie filtr „dojrzewa".

Gdy po kilku dniach użytkowania wydajność filtru wyraźnie zmaleje, musisz ostrożnie zdjąć 1 cm warstewkę piasku, na którym z osadów wytworzyła się zbita błona. Tak oczyszczony filtr będzie znowu sprawny i wydajny.

Oczyszczanie instalacji centralnego ogrzewania z kamienia kotłowego

Do rozpuszczania kamienia kotłowego w domowych instalacjach CO możesz stosować następujące roztwory:
1 – 5% kwas mrówkowy,

2 – 6÷10% kwas fosforowy,
3 – rozcieńczony 3÷5% kwas solny z dodatkiem inhibitora korozji.

W celu przyspieszenia czasu rozpuszczania osadów, instalację napełnia się gorącym wodnym roztworem jednego z podanych kwasów. Ze względu na bardzo silne burzenie się i pienienie (na skutek wydzielania się gazowego CO_2) instalacja w czasie czyszczenia musi być otwarta i napełniona jedynie do 2/3 swej objętości. Dwa pierwsze roztwory kwasów jedynie bardzo nieznacznie atakują stal i żeliwo. Dlatego też po skończonym rozpuszczaniu osadu instalację wystarczy tylko dokładnie przepłukać wodą. Natomiast w przypadku stosowania roztworu trzeciego, to jest kwasu solnego, który silnie atakuje stal i żeliwo, konieczny jest dodatek inhibitora korozji* oraz niezbędna jest neutralizacja. Przy usuwaniu kwasem solnym kamienia kotłowego z instalacji centralnego ogrzewania trzeba wykonać roztwór o składzie:
95 l wody,
5 kg stężonego kwasu solnego,
0,3 kg kleju stolarskiego rozpuszczonego w podanej ilości wody.

Klej stolarski w tym przypadku spełnia rolę inhibitora korozji. Podanym roztworem o temperaturze 60÷70°C napełnia się instalację. Po całkowitym rozpuszczeniu się osadu (czas rozpuszczania zależy od grubości warstwy kamienia, jego składu oraz ilości rdzy), instalację trzeba ostrożnie i dokładnie przemyć wodą, po czym w celu neutralizacji napełnić wodą z do-

* Substancja wybitnie spowalniająca procesy korozyjne metali

datkiem **sody Na_2CO_3** – 0,1 kg sody na 100 dm^3 wody. Soda neutralizuje niewypłukane resztki kwasu i zapobiega dalszej korozji stali i żeliwa.

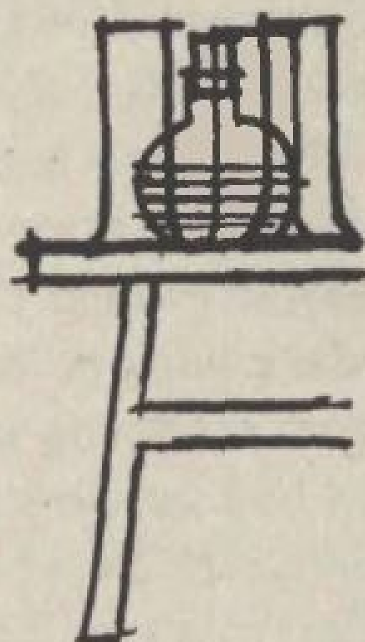
Ponieważ instalacja centralnego ogrzewania lokalnego jest urządzeniem kosztownym i zasila jedno lub kilka mieszkań, zrozumiałe jest, że nie możesz sam decydować o jej czyszczeniu. Natomiast zdobyte przez Ciebie przed chwilą wiadomości poparte tą książką, mogą stać się podstawą do przepłukania instalacji. Byłbym rad gdyby ta operacja pozwoliła na oszczędzenie paliwa w Waszym domu w następnym sezonie grzewczym.



Na zakończenie pragnę Ci jeszcze przypomnieć, że w polskim języku potocznym na co dzień spotykamy się z nazwami związków, a ściślej biorąc ich roztworów określanych jako różne „wody". Mamy więc takie nazwy jak **woda amoniakalna, woda krystalizacyjna, woda utleniona, woda pogazowa** czy **woda ciężka.**

Jeżeli chcesz wiedzieć, czym różni się np. **woda burowa** od **wody gulardowej**, lub jaki jest skład chemiczny **wody królewskiej**, czy wreszcie, jak otrzymać **wodę siarkowodorową**, to proszę Cię zajrzyj do poprzedniej książeczki z serii „Chemia dla Ciebie", to jest do *Bazaru chemicznego*. Tam w rozdziale *Woda wodzie nierówna* na stronach 260 ÷ 266 znajdziesz wyczerpujący słowniczek różnego rodzaju „wód".

I to by było już wszystko co w tak krótkim czasie mogę Ci powiedzieć na temat wody.

2. MLEKO W OCZACH CHEMIKA

No cóż, nie da się ukryć, że gdy przeczytałeś tytuł 2 rozdziału, wyraz Twojej twarzy daleki jest od zachwytu. – Też propozycja – krzywisz się. – Mleko, przecież to nie jest wielka chemia, ot znowu taki wodnisty temat.

Tak, zgadzam się, że mleko zawiera wiele, bo blisko 90% wody. Niektórzy nieuczciwi sprzedawcy dolewają jeszcze więcej wody do mleka, to też niestety prawda, wierzę również że nie musisz przepadać za mlekiem, a zwłaszcza, że bardzo nie lubisz kożuchów. Na to wszystko mogę się zgodzić, ale z drugiej strony proszę Cię, przeczytaj raz jeszcze tytuł drugiego

rozdziału. Nazwałem go *Mleko w oczach chemika*. A więc zupełnie bezpodstawnie krzywisz się, że to taki niby kuchenny temat. Nic podobnego. A kto właśnie jak nie chemik powinien umieć zbadać mleko, czy jest ono pełnowartościowe i nie zafałszowane? Kto, jak nie chemik powinien orientować się w wartościach odżywczych i zdrowotnych mleka?

Wydaje mi się, że już najwyższy czas, aby się wyzbyć wszystkich uprzedzeń i zabrać się do spojrzenia na mleko właśnie oczami chemika.

Zacznijmy od tego, że mleko i otrzymywane z mleka przetwory stanowią bardzo poważną część naszego jadłospisu. Tak być powinno, a jeżeli dzieje się inaczej, to źle, a nawet bardzo źle. Mleko zawiera przecież tak szeroką gamę substancji odżywczych, że wyeliminowanie go z jadłospisu odbija się ujemnie na naszym organizmie.

Z mlekiem stykasz się na co dzień, a nawet parę razy dziennie. To samo dotyczy wszelkich przetworów mlecznych. A jednak pomimo tak zdawałoby się „zażyłej" znajomości, często nie jesteśmy w stanie odpowiedzieć na pozornie proste pytanie, jak na przykład, dlaczego i z czego tworzy się kożuszek, dlaczego czasem przy gotowaniu mleko warzy się, dlaczego masło pozostawione w ciepłym miejscu zaczyna nieprzyjemnie pachnieć? Pytania te można by nazwać laickimi, w odróżnieniu od nieco już bardziej fachowych, dotyczących np. składu chemicznego mleka oraz metod badania mleka i wykrywania jego fałszerstw.

Oczywiście na te oba typy pytań Ty, jako prawdziwy chemik-amator, powinieneś umieć udzielić odpowiedzi.

Jak wykazuje praktyka, wielu entuzjastów chemii daje sobie zupełnie nieźle radę z onaczaniem w mleku białek czy

tłuszczu, natomiast są oni bezradni, gdy trzeba wyjaśnić przyczyny powstawania kożuchów. Dlatego też bez fałszywego wstydu, zapoznaj się z podstawowymi wiadomościami o mleku, wykonaj różne opisane w tym rozdziale doświadczenia, a wtedy wiele spraw stanie się jasnych, zrozumiałych. Sprzyja temu zwłaszcza pora wakacji, kiedy to Ty i wielu Twoich kolegów .spędzacie wolne chwile w bezpośrednim sąsiedztwie czworonożnych fabryk mleka – krów.

Zaczynamy od składu

A może jeszcze najpierw nie od składu, lecz od definicji. Tak, spróbujmy krótko i zwięźle odpowiedzieć na pytanie, co nazywamy mlekiem? No, proszę. Niby wiadomo o co chodzi, ale trudno to sprecyzować, prawda?

– Rzeczywiście – odpowiadasz niezbyt głośno. Pomogę Ci. Bez uciekania się do encyklopedii możesz powiedzieć, że **mlekiem nazywamy wydzielinę gruczołu mlecznego ssaków, zawierającą wodę i suchą masę, która składa się głównie z tłuszczy, białek, cukru i soli mineralnych.**

Oczywiście w mowie potocznej mleko jest najczęściej synonimem wydzieliny gruczołów mlecznych krów. Nie zapominaj tylko, że i inne ssaki też produkują mleko, z tym, że o nieco innym składzie. Podstawowym składnikiem mleka wszystkich ssaków jest woda. Jej zawartość waha się od 56 do 90%. W wodzie tej rozpuszczone są lub zawieszone w postaci koloidalnej, składniki suchej masy.

W skład suchej masy mleka ssaków wchodzą:

– tłuszcze,

– białka, a wśród nich kazeina oraz albumina i globulina,
– cukry, głównie laktoza,
– sole mineralne,
– witaminy.

Średni skład chemiczny mleka ssaków:

Mleko	Woda [%]	Sucha masa ogółem [%]	W tym				
			tłuszcz [%]	kazeina [%]	albumina globulina [%]	laktoza [%]	inne zw. org. i popiół [%]
Kobiece	86,7	19,3	3,4	0,8	0,6	7,0	1,5
Krowie	87,8	12,2	3,4	2,5	0,6	4,8	0,9
Owcze	82,2	17,8	6,5	4,5	1,2	4,5	1,1
Renifera	66,5	33,5	19,0	8,5	1,7	2,6	2,7
Słonia	68,1	31,9	20,0	3,1	3,1	5,0	0,7
Wieloryba	56,0	44,0	30,0	7,0	4,0	1,3	1,7
Końskie	90,3	9,7	1,0	1,3	0,7	6,2	0,5

Uważna lektura tablicy dostarczy Ci wielu interesujących spostrzeżeń.

Zależnie od potrzeb młodego organizmu, mleko zawiera więcej lub mniej „składników budulcowych", na które składają się białka i sole mineralne, lub „składników energetycznych", a więc tłuszczów i węglowodanów.

I tak dieta ssaków Arktyki (renifer, wieloryb, foka z uwagi na panującą tam niską temperaturę), musi być wysokokaloryczna, co stwierdzasz po zawartości tłuszczu. Natomiast ssaki stref gorących, tracące wiele płynów na pocenie się, mają do dyspozycji mleko o dużej zawartości wody oraz laktozy. Ciekawy wyjątek, swoistą zagadkę stanowi tu słoń. – Jego mleko spełnia doskonale warunki Arktyki. Czyżby więc bliskie po-

krewieństwo z mamutami? Nie wchodźmy jednak na cudze podwórko i zajmijmy się już doświadczeniami.

Potrzebne Ci będzie tzw. mleko pełne i odciągane. Mleko pełne jest mlekiem o składzie naturalnym, natomiast odciągane pozbawione jest sztucznie tłuszczu. Zapomniałem Ci tylko dodać, że ma to być mleko krowie. Wszelkie więc Twoje projekty dalekich podróży na równik bądź na Arktykę tym razem odpadają.

Do dwu parowniczek nalej wodę o temperaturze pokojowej, po czym do jednej, z małej wysokości, pipetą lub zakraplaczem od lekarstw, wpuszczaj w odstępach 1 minuty po kropli mleko odciągane.
W taki sam sposób do drugiej parowniczki wpuszczaj po kropli mleko pełne.

mleko pełne	mleko odciągane
	

UWAGA: Warunkiem powodzenia doświadczenia jest wpuszczanie kropli mleka z wysokości nie przekraczającej 1 cm.
Przy skoncentrowanej uwadze dostrzeżesz różnicę w zachowaniu się kropli mleka odciąganego i pełnego.

I tak, kropla pełnego mleka „pływa" samodzielnie dosyć długo w wodzie, dopóki się nią nie rozcieńczy i nie rozmyje. Natomiast kropla mleka odciąganego rozpłynie się i miesza z wodą bardzo szybko. Oczywiście, aby stworzyć takie same warunki, musisz zadbać o to, aby krople obu rodzajów mleka były puszczane na wodę w tej samej temperaturze i dokładnie z tej samej wysokości. Przyczyną różnego zachowania się kropli mleka pełnego i odciąganego jest różna zawartość tłuszczu.

Tłuszcz w mleku

Tłuszcz stanowi podstawowy składnik suchej masy mleka krowiego, a jego zawartość jest czynnikiem decydującym w rozliczeniach handlowych. Zależnie od rasy, sposobu odżywiania i stanu utrzymania zwierząt, mleko krowie zawiera od 2,7 do 5% tłuszczu. Tłuszcze zawarte w mleku stanowią mieszaninę glicerynowych estrów 11 kwasów tłuszczowych. Jest rzeczą charakterystyczną, że wszystkie występujące w mleku kwasy tłuszczowe zawierają parzystą ilość atomów węgla w łańcuchu. W tłuszczu rozpuszczone są też witaminy A, D i E.

Tłuszcz zawarty w mleku występuje w postaci zawiesiny, kuleczek o średnicy $2 \div 4$ µm. W 1 cm^3 mleka jest $3 \div 6$ miliar-

dów kuleczek tłuszczu. Każda taka kuleczka pokryta jest cieniutką lecz szczelną błonką-otoczką białkową. Jej obecność możesz potwierdzić następującymi doświadczeniami.

Ogrzej ok. 5 cm^3 mleka pełnego lub śmietany do temperatury około 50°C. W tej temperaturze tłuszcze zawarte w mleku i śmietanie są już stopione (temp. topnienia tłuszczy stanowiących masło wynosi 31 ÷ 40°), a mimo to kuleczki nie zbijają się i nie wytwarzają jednej oddzielnej warstwy.

Właśnie tego rodzaju zachowanie się tłuszczy świadczy o ochronnym działaniu otoczek białkowych.

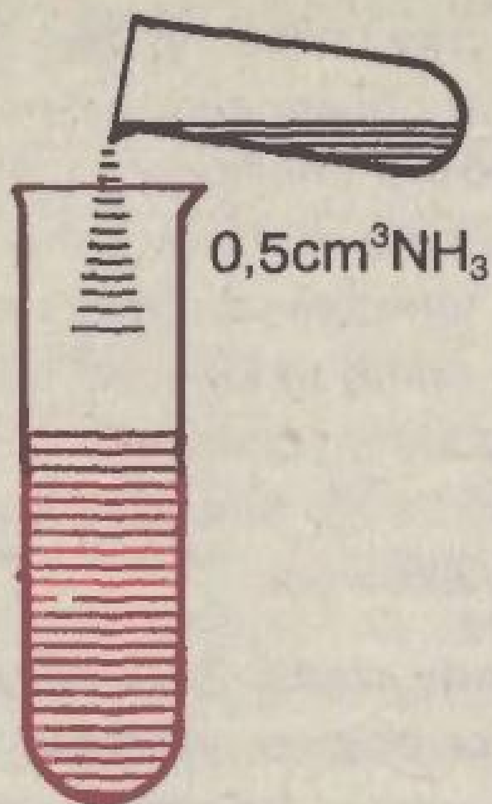
Wlej do probówki 10 cm^3 wody, dodaj 2÷3 krople oleju roślinnego i zatkawszy probówkę palcem, wstrząsaj energicznie jej zawartość przez parę minut. Powstanie jednolita mętna zawiesina kuleczek oleju roślinnego czyli tłuszczu w wodzie. Do zawiesiny takiej dodaj 1 cm^3 eteru, całość potrząsaj przez chwilę i odstaw. Bardzo szybko zawartość probówki się rozwarstwi i nad wodą zbierze się warstewka eterowego roztworu tłuszczu.

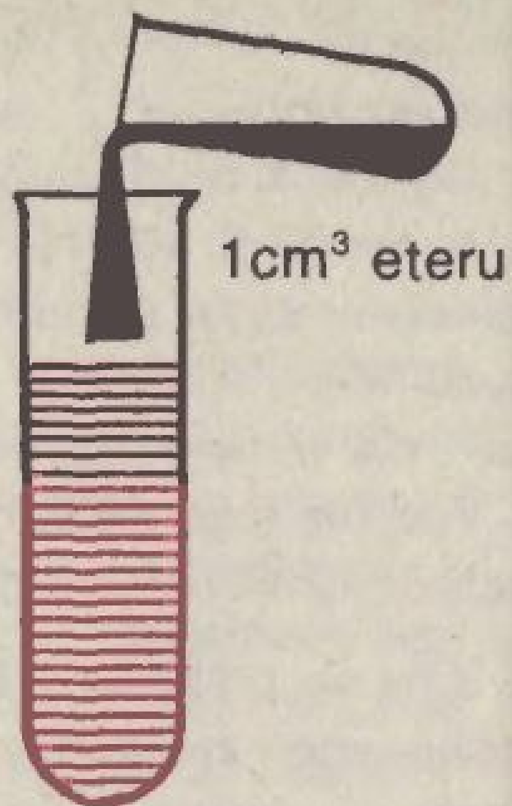
Eter nie mieszający się z wodą, jako doskonały rozpuszczalnik tłuszczów, wyekstrahował czyli wypłukał z zawiesiny drobne kuleczki oleju. Spróbuj teraz wyekstrahować eterem tłuszcz z mleka.

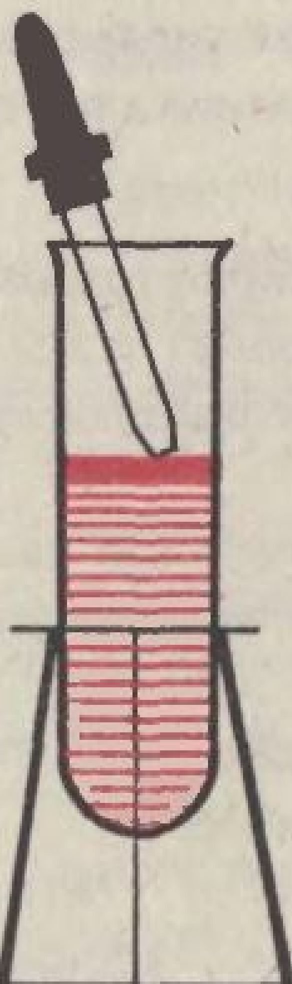
Do 10 cm^3 mleka dodaj 1 cm^3 eteru i całość długo wstrząsaj. Po ustaniu się mieszaniny otrzymasz warstewkę czystego eteru, zebraną nad mlekiem.

Tak więc eter nie rozpuścił w sobie zawartego w mleku tłuszczu. – Dlaczego? – chcesz się dowiedzieć.

Bo przeszkodziły temu owe otoczki białkowe. – No dobrze, a gdyby tak otoczki białkowe jakoś zniszczyć – kombinujesz.


0,5cm³NH₃
15cm³ mleka


1cm³ eteru
wstrząsaj




eter
TŁUSZCZ

Doskonała myśl. Możesz tego dokonać **amoniakiem $NH_3 \cdot aq$**, albo **kwasem siarkowym H_2SO_4**. Ponieważ ten ostatni jest silnie żrący, a w zetknięciu z tkaninami, zwłaszcza bawełnianymi lubi wypalać dziury (uwaga na dżinsy), doświadczenie radzę wykonaj z amoniakiem, o który zresztą będzie pewno łatwiej na wakacjach niż o kwas siarkowy.

Do probówki wlej 15 cm^3 pełnego mleka lub 5 cm^3 śmietanki, po czym dodaj 0,5 cm^3 stężonego **amoniaku $NH_3 \cdot aq$** i całość dokładnie mieszaj. Teraz, po ok. 5 minutach działania amoniaku, dodaj 1 cm^3 eteru, probówkę zamknij palcem i długo wstrząsaj jej zawartość.

Po odstawieniu do stojaczka, w górnej części probówki zbierze się eterowa warstewka. Już jej żółtawa barwa świadczy o tym, iż nie jest to czysty eter. Zbierz ostrożnie pipetką warstwę eterową i umieść ją na szkiełku zegarkowym lub w parowniczce. Po wyparowaniu eteru w naczyniu pozostanie odrobina żółtego osadu. Jest to tłuszcz. A więc tym razem, dzięki rozpuszczeniu amoniakiem białkowych osłonek kuleczek tłuszczu, eter mógł je już rozpuścić.

Zawartość tłuszczu w mleku wpływa w sposób decydujący na jego ciężar właściwy (gęstość). Im tłuszczu więcej, tym ciężar właściwy mleka mniejszy i odwrotnie. Zdawałoby się więc, że prostą metodą oznaczenia tłuszczu w mleku jest pomiar jego ciężaru właściwego np. *areomerem*. Niestety, przy tego rodzaju badaniach moglibyśmy zostać poważnie oszukani.


AREOMETR

Oto ciężar właściwy mleka pełnego wynosi ok. 1,028, natomiast mleka

odciąganego – ok. 1,035. Jeżeli jednak do mleka odciąganego dodamy trochę wody, wówczas jego ciężar właściwy zmaleje i osiągnie znów 1,028. A więc, oznaczając tłuszcz tylko przez pomiar gęstości mleka, moglibyśmy zostać oszukani, i to podwójnie. – Mleko odciągane, i do tego jeszcze rozcieńczone wodą, uznalibyśmy za mleko pełne.

Innym jeszcze sposobem „poprawiania" konsystencji mleka odciąganego, bądź „cienkiej", wodnistej śmietany, jest dodawanie mąki. Fałszerstwo takie możesz bardzo łatwo zdemaskować.

Podejrzane mleko lub śmietankę (tę ostatnią po rozcieńczeniu wodą), należy przesączyć przez bibułę. Następnie na sączek nanieś w różnych miejscach 2÷3 krople jodyny. Jeżeli badane mleko lub śmietanka były zafałszowane mąką, wtedy na sączku pod działaniem jodyny pojawią się fioletowoniebieskie bądź nawet granatowe plamy. Barwa ta jest bardzo charakterystyczna dla reakcji wolnego jodu ze skrobią i dzięki swej czułości pozwala wykrywać nawet minimalne ilości skrobi w mleku lub śmietanie.

Od tłuszczu zawartego w mleku przejdźmy do tak ważnego produktu jakim jest masło.



Wszystkim, a więc i Tobie znany jest przykry smak i podobny zapach nieświeżego masła. Masło takie zwiemy zjełczałym. Nas, chemików, interesuje teraz sama istota jełczenia. Otóż **podstawową reakcją powodującą jełczenie masła jest utlenianie się nienasyconych kwasów tłuszczowych tlenem z powietrza.** Czynnikami wyraźnie przyspieszającymi jełczenie masła są: podwyższona temperatura, światło oraz kataliczne działanie metali, głównie miedzi i żelaza. Stąd płynie prosty wniosek, że *masło należy przechowywać w temperaturach niskich, możliwie bez dostępu powietrza i światła w naczyniach ceramicznych lub ze szkła ciemnego.* Warunkom takim odpowiada domowa lodówka. O tym oczywiście wiedzą wszyscy.

Przerywasz mi: – Ale co nam w takim razie robić w warunkach polowych, campingowych, gdy nie ma lodówki, a nawet termosu? – pytasz.



Po pierwsze masło ubij szczelnie w emaliowanym naczyniu metalowym, ceramicznym albo z tworzywa sztucznego, ale jedynie melaminowego, zalej warstwą wody i postaw w miejscu możliwie najchłodniejszym w cieniu. Wodę zmieniaj rano i wieczorem. Utrudnia ona do-

stęp powietrza do masła, a tym samym w poważnym stopniu zapobiega jego psuciu – jełczeniu.

Aby zakończyć sprawy związane z tłuszczem, parę słów o sposobie oznaczania tłuszczu w mleku. Jest to bowiem temat bardzo często poruszany w Twoich listach.

Nie ma prostej domowej metody oznaczania tłuszczu w mleku. Konieczna jest do tego wirówka i specjalne probówki.

Do takiej probówki, którą widzisz na rysunku obok, wlewa się porcję mleka, dodaje kwas siarkowy i alkohol amylowy, całość ogrzewa i następnie wiruje. Kwas siarkowy niszczy białkowe otoczki kuleczek tłuszczu, a alkohol amylowy ułatwia oddzielenie się tłuszczu. Podczas wirowania tłuszcz jako najlżejszy, gromadzi się w górnej części probówki. Z odpowiedniej podziałki na probówce odczytuje się grubość warstwy tłuszczu, a tym samym i zawartość tłuszczu w mleku.

Opisana metoda opracowana została przez Szwajcara GERBERA w roku 1892 i jest stosowana do dziś na całym świecie do oznaczania tłuszczu w mleku.

Białka i cukry w mleku

Kto z nas w upalny dzień nie napije się chętnie zsiadłego mleka, jogurtu czy kefiru? Dlaczego jednak zsiadłe mleko raz jest przepyszne i daje się niemal krajać nożem, a kiedy indziej jest niesmaczne i gruzełkowate?

– A mleko tzw. świeże – dodajesz zaraz – raz się da zagotować, a czasem się warzy. Dlaczego?

No właśnie. Za wszystko to odpowiedzialne jest zawarte w mleku białko. Ono więc odpowiada bezpośrednio za dobry względnie zły smak zsiadłego mleka. Zaznaczam tu wyraźnie –

bezpośrednio – ponieważ pośrednich winowajców jest tu więcej. Z doświadczenia wiadomo, że niegotowane mleko po pewnym czasie zamienia się w zsiadłe, a następnie wydziela się z niego twaróg. Postaraj się teraz sam otrzymać twaróg i to różnymi metodami.

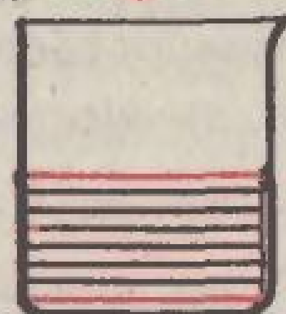
Do 4 zlewek wlej 100 cm^3 świeżego, niegotowanego mleka i:

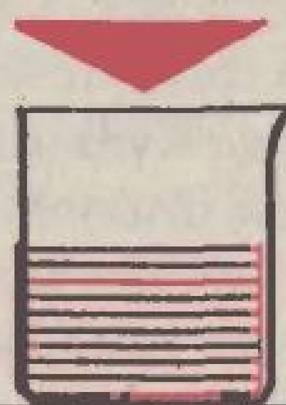
– do zlewki pierwszej dodaj 10 cm^3 10% kwasu octowego lub 5 cm^3 kwasu solnego,

– do zlewki drugiej dodaj 5 g drobno pokrojonego surowego żołądka cielęcego,

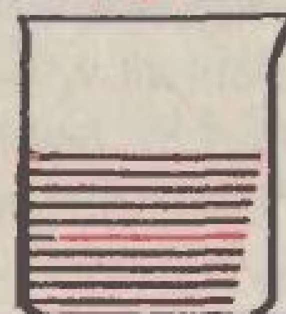
– do zlewki trzeciej dodaj 10 cm^3 nasyconego roztworu jednej z soli: $MgSO_4$; $(NH_4)_2SO_4$; KCl lub NaCl,

– do zlewki czwartej dodaj 25 cm^3 96% alkoholu etylowego.









Po dokładnym wymieszaniu i lekkim ogrzaniu w zlewkach rozpocznie się proces wytrącanią białej masy. Stanowi ją podstawowe białko mleka, **kazeina.**

Kazeina jest fosfoproteiną czyli należy do białek złożonych, zawierających fosfor związany organicznie.

W mleku kazeina występuje w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli wapniowej jako kazeinian wapnia. Dodanie kwasu, a więc zmiana pH środowiska, dodanie świeżego żołądka cielęcego zawierającego enzym – podpuszczkę, dodanie stężonych roztworów soli lub rozpuszczalników organicznych powoduje wydzielanie się i ścinanie kazeiny. Bardzo specyficzne jest działanie alkoholu etylowego na mleko. Oto pod jego działaniem kazeina poczyna się ścinać w drobne kłaczki. Proces ten zwany jest *kłaczeniem* mleka. Reakcja ta, o której będzie jeszcze mowa, jest podstawą badania świeżości mleka.

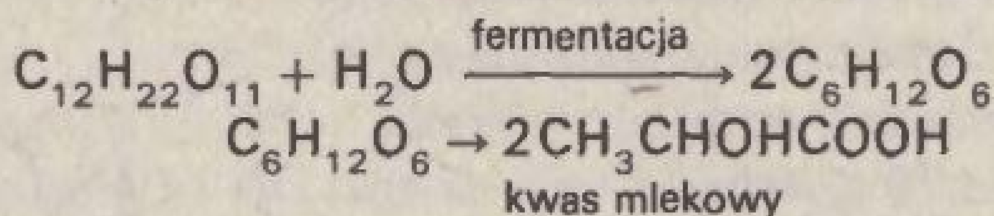
Pozwól teraz naszej kazeinie dokładnie opaść na dno zlewek. Pomimo znacznej różnicy wyglądu zewnętrznego kazeina otrzymana każdą z wymienionych metod ma taki sam skład chemiczny, jednak często bardzo różnorodne właściwości fizykochemiczne.

Posłuchaj tylko! – kazeina otrzymywana z mleka działaniem kwasu czyli **kazeina kwasowa,** jest *surowcem do wyrobu doskonałych wodoodpornych klejów, zwanych klejami kazeinowymi.* Natomiast **kazeina podpuszczkowa** *służy do wyrobu tworzywa sztucznego galalitu.* Zarówno kleje kazeinowe jak i galalit są w pełni wykonalne w warunkach domowego laboratorium. Jeżeli Cię ten temat interesuje to polecam książeczkę z serii „Chemia dla Ciebie" pt. *Z tworzywami sztucznymi na ty.*

Dwa dalsze sposoby wytrącania kazeiny, a więc solami i alkoholem, nie mają znaczenia praktycznego.

A teraz zadam pytanie bardzo istotne: – Jakie czynniki powodują naturalne wytrącanie się twarogu? Aby na to pytanie mi odpowiedzieć, musisz na chwilę cofnąć się do początku tego rozdziału, a ściśle podrozdziału *Zaczynamy od składu,* w którym znajdziesz tabelkę obrazującą skład chemiczny mleka.

Przypomnij więc sobie, że w skład krowiego mleka wchodzi 4,8% cukru o nazwie **laktoza $C_{12}H_{22}O_{11}$**. Laktoza jest dwucukrem zbudowanym z glukozy i galaktozy. Pod wpływem pewnych bakterii obecnych w mleku i powietrzu, następuje fermentacja cukru mlekowego laktozy. W pierwszym stadium fermentacji dwucukier rozpada się na cukry proste, a następnie te ostatnie przechodzą w kwas mlekowy:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{fermentacja}} 2C_6H_{12}O_6$$

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{kwas mlekowy}}{2CH_3CHOHCOOH}$$

Tego rodzaju samoistna fermentacja zachodzi w temperaturze od 15÷20°C. W jej wyniku powstaje kwas mlekowy, który obniża pH mleka i tym samym powoduje ścinanie się kazeiny.

I tu zaczyna się nam wyjaśniać wiele spraw. Tak więc na pytanie, dlaczego mleko zagotowane, czy też pasteryzowane nie chce się zsiadać, odpowiadamy: po prostu **podczas gotowania bądź pasteryzowania zostają zabite bakterie fermentacyjne.**

Wiadomo również, że podczas upałów mleko trzymane w cieple burzy się i kwaśnieje w sposób nieprawidłowy. Winę za to ponoszą inne znowu bakterie, rozwijające się w temperatu-

w temp. 25–30°C mleko niedobre

rze powyżej 30°C. Bakterie te powodują fermentację laktozy na kwas mlekowy i kwas węglowy. Rozkładający się kwas węglowy wydziela **dwutlenek węgla CO_2**, który uchodząc powoduje pienienie się zsiadłego mleka. I dlatego to właśnie zsiadłe mleko przechowywane w upały w temperaturze około 30°C jest „krupczaste" i o niemiłym smaku. Stąd przy wyższych temperaturach, czyli *w czasie upałów, mleko po „ścięciu się" wstawiamy do lodówki, lub, jeśli kto może, do piwnicy*. Po prostu w ten sposób zapobiegamy dalszej szkodliwej fermentacji mleka.

Jeszcze innym przykrym objawem niepożądanej fermentacji laktozy jest warzenie się mleka podczas jego gotowania. Oto pozornie zupełnie normalne mleko przy ogrzaniu do temperatury $60 \div 70$°C zamienia się w zawiesinę drobnych białych krupek. Zjawisko to, zwane potocznie **warzeniem się mleka, polega na ścinaniu się kazeiny pod wpływem obniżonego pH i podwyższonej temperatury.** A więc nie ma dymu bez ognia. Mleko takie musiało już



w temp. 15–20°C mleko dobre

wcześniej być lekko zakwaszone pod wpływem działania bakterii na laktozę. Gdy zawartość kwasu mlekowego obniży pH mleka poniżej 6, wtedy mleko nie daje się już zagotować.

Z faktu tego płyną dla Ciebie dwa ważne wnioski:

- próbą świeżości mleka może być badanie jego pH,
- podnosząc pH mleka, można je do pewnych granic ponownie uczynić zdatnym do zagotowania.

Określenie pH mleka jest jedną z podstawowych czynności przy oznaczaniu jego jakości. Metod takich istnieje wiele. Tu opiszę Ci bliżej tzw. *metodę alizarolową,* ponieważ może być ona z powodzeniem wykonana nawet w warunkach zupełnie amatorskich. Niezbędnymi odczynnikami będą – barwnik alizatora i alkohol etylowy.

Z barwnika tego sporządź roztwór nasycony w 70% alkoholu etylowym. Roztwór taki zwany jest **alizarolem.**

Gdy przystępujesz do badania mleka, do probówki odmierz 1 cm^3 alizarolu i 1 cm^3 mleka. Całość mieszaj i po minucie skontroluj barwę i stopień skłaczenia zawartości probówki. W tablicy podaję interpretację próby alizarowej.

Jak wynika z danych podanych w tablicy, może się i tak zdarzyć, że pH mleka wyniesie ponad 6,6 przy czym bywa to wywołane dodatkiem sody. Dodanie sody do mleka lekko skwaśniałego oczywiście podniesie jego pH i tym samym, często, umożliwi jeszcze jego zagotowanie. Warto wiedzieć jednak, że soda nie cofnie poprzedniego działania bakterii fermentacyjnych, ani też go nie zahamuje. Podobnie pastylki Veramidu nie wyleczą Ci zębów, lecz jedynie chwilowo uśmierzą ból.

A więc pamiętaj – **kwaśny węglan sodu $NaHCO_3$** czyli

Interpretacja próby alizarolowej

Barwa	Stopień skłaczenia	pH	Charakterystyka mleka
1	2	3	4
Fioletowa	zwykle brak skrzepu	ponad **6,6**	**Mleko alkaliczne** O zbyt niskiej kwasowości, wskutek chorych wymion u krów, rzadziej z powodu rozwoju bakterii gnilnych lub zafałszowania dodatkiem sody
Czerwono-lila	brak skrzepu	**6,6**	**Mleko świeże,** normalne Zdatne w ciągu 7 godzin do przegotowania przy przechowywaniu w temperaturze pokojowej. Zsiada się zwykle nie wcześniej niż po 12 godzinach
Bardziej czerwono-brunatna mniej lila	brak skrzepu ewent. b. drobny skrzep	**6,3**	**Mleko lekko nadkwaszone** Zsiada się po upływie 10 godzin. Zdatne do przegotowania w ciągu 2–3 godzin
Blado-brunatno-czerwona	skrzep drobny	**6,0**	**Mleko nadkwaszone** Po 6 godzinach zsiada się. Zwykle jeszcze wytrzymuje zagotowanie.
Brunatno-żółta	skrzep średni	**5,7**	**Mleko wyraźnie nadkwaszone** Zsiada się po 5 godzinach. Zagotowania nie wytrzymuje.
Żółta	skrzep wyraźny	**5,2**	**Mleko silnie nadkwaszone** Zsiada się po 2 godzinach. Zagotowania nie wytrzymuje.

soda, dodana do mleka lekko już skwaśniałego, może mu przywrócić zdolność zagotowania, ale jest to ostateczność. W każdym razie mleko zadane sodą nie może być już długo przechowywane! Powróćmy teraz do Twoich zlewek z wydzieloną kazeiną.



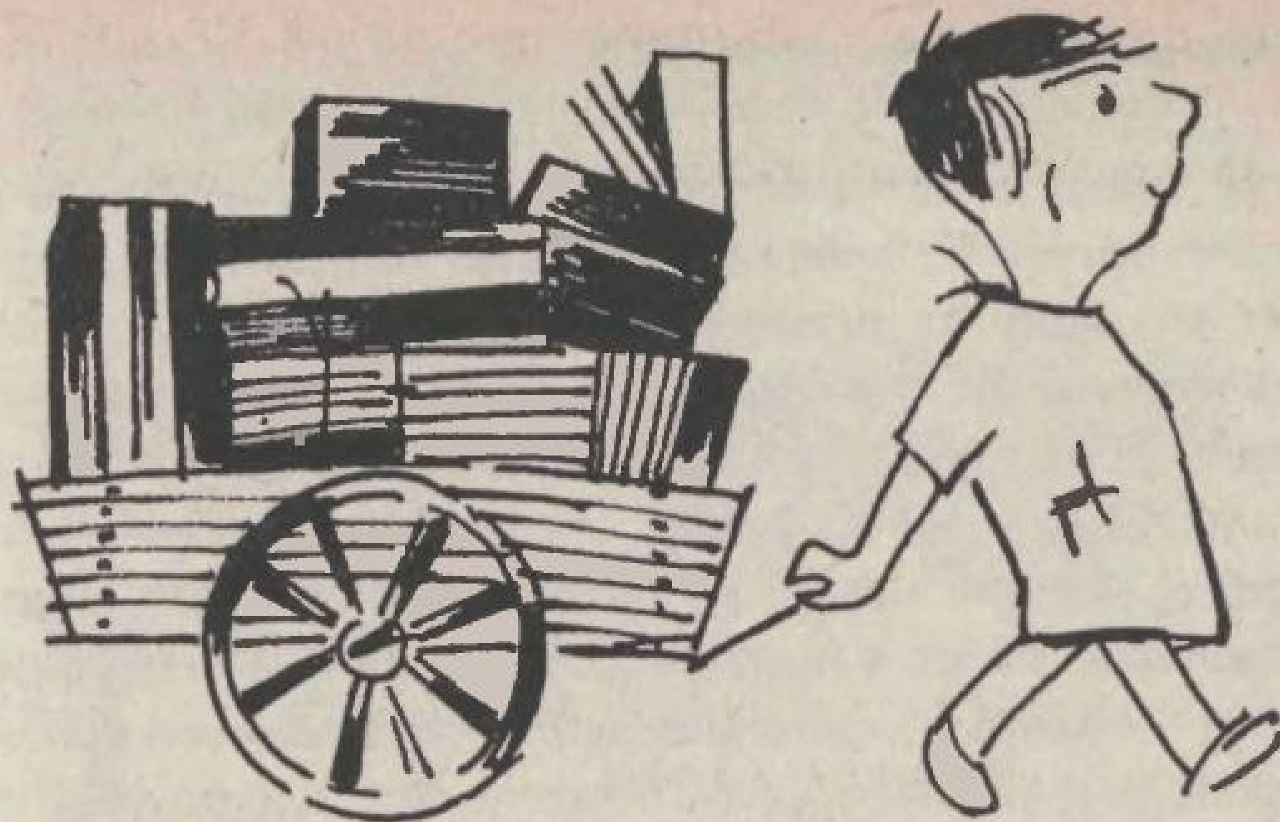
Postaraj się klarowną, lekko zielonkawą ciecz ze zlewki pierwszej i drugiej zlać ostrożnie i przesączyć. Ciecz ta to popularna **serwatka**, czyli produkt pozostający po wydzieleniu z mleka kazeiny. Przesączoną serwatkę ogrzej teraz do wrzenia. Z łatwością zauważysz, że klarowna dotychczas ciecz zmętnieje i zaczną się w niej ukazywać drobne kłaczki. Po pewnym czasie kłaczki te opadną na dno, tworząc biały osad. W ten sposób wydzieliłeś zawarte w mleku



dwa dalsze białka – **albuminę** i **globulinę.** W przeciwieństwie do kazeiny, **są to białka proste, a więc zbudowane z samych tylko aminokwasów.**

Dla odróżnienia od albuminy i globuliny występujących również w innych produktach zwierzęcych, do nazw białek prostych występujących w mleku dodajmy przedrostek lakto-. Mamy więc **laktoalbuminę** i **laktoglobulinę.** Oba te białka proste mają poważną wartość odżywczą i dlatego są obecnie produkowane z serwatki na skalę przemysłową.

O wartości odżywczej serwatki niech świadczy jeszcze fakt, że są dziś farmy tuczu prosiąt, w których głównym białkowym pokarmem jest właśnie wylewana do niedawna i lekceważona serwatka. Myślę, że po przeczytaniu tego rozdziału, innym już okiem, fachowym, spoglądać będziesz na mleko, kefir, jogurt, twarożek, masło czy serwatkę.



3. PAPIER PAPIEROWI NIERÓWNY

Jaka jest różnica pomiędzy papierem a bibułką? – Czym różni się papier drzewny od bezdrzewnego? – Jak wykonać papierki wskaźnikowe? – Czym nasycić papier, aby otrzymać pergamin?

Oto tylko niektóre przykłady pytań przewijających się w Twoich listach. Oto jednocześnie i przyczyna, dla której postanowiłem ten rozdział właśnie poświęcić **papierowi.** Po prostu na papier popatrzmy wspólnie okiem chemika, a przy okazji wykonasz kilka nowych doświadczeń. Nauczą Cię one m. in. barwienia i impregnowania papieru, jak też sporządzania specjalnych odmian papierków, np. do określania biegunowości źródeł prądu stałego.

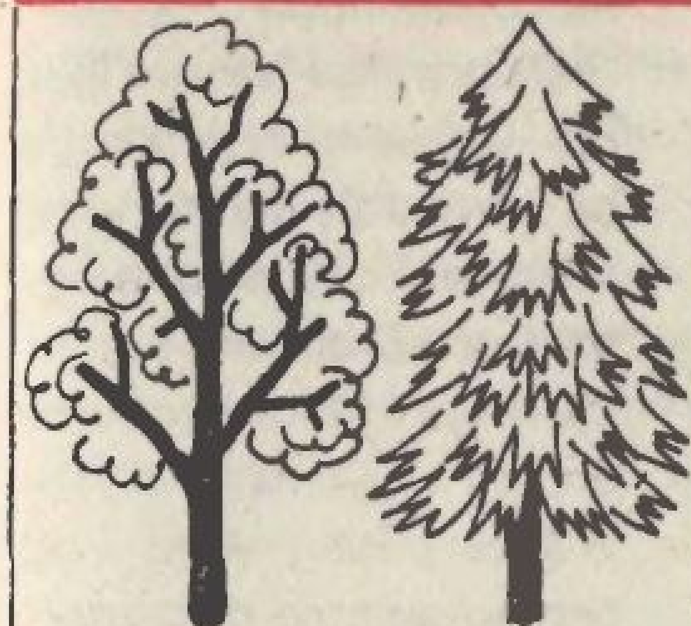
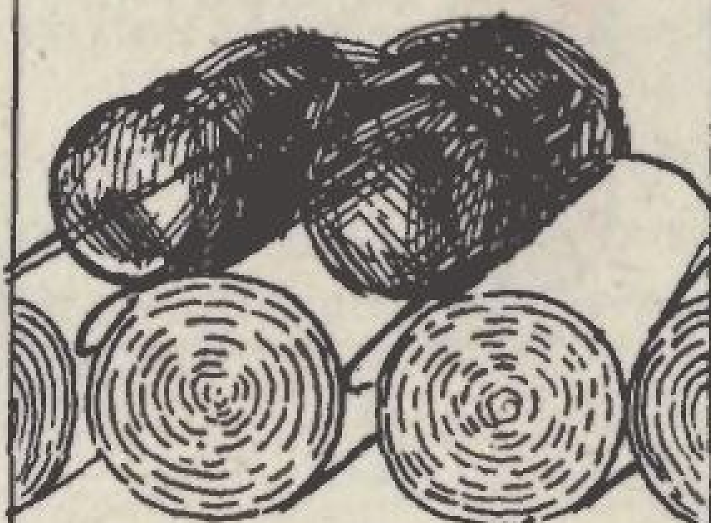
Na Twoje bardzo rzeczowe pytanie, czym właściwie jest papier, udzielę Ci takiej oto „oficjalnej" odpowiedzi: **Papier jest to produkt przemysłowy otrzymany w wyniku spilśnienia włókna drewna drzew iglastych lub liściastych.** Włókno otrzymane za pomocą chemicznego lub mechanicznego przerobu drewna, rozdrobnione i zawieszone w wodzie, sklejone klejem, obciążone kaolinem, jest następnie formowane na sicie maszyny papierniczej we wstęgę „bez końca". Wstęga wysuszona w cylindrach suszących maszyny papierniczej, w zależności od przeznaczenia handlowego może być różnie wykończona, a następnie pocięta na odpowiednich maszynach na arkusze lub zwinięta w role.

W handlu spotykamy się z dwoma zasadniczymi gatunkami papieru, a mianowicie z **papierem drzewnym,** tj. papierem wyprodukowanym z dodatkami masy drzewnej (mechaniczny przerób drewna) i **papierem bezdrzewnym** (papier wytworzony z celulozy – chemiczny przerób drewna).

Stop. Zatrzymajmy się na chwilę w cytowaniu definicji i podziału po to, aby omówić to sobie jaśniej i praktyczniej.

Nieobcy Ci jest na pewno widok starej, pożółkłej gazety. Papier gazetowy wystawiony na działanie promieni słonecznych po pewnym czasie żółknie i staje się kruchy. Natomiast pozostawiona w tych samych warunkach kartka dobrego papieru maszynowego czy też kawałek bibuły do sączenia, zakurzy się, ale nie zżółknie i nie nabiera kruchości. Dlaczego tak się dzieje?

Bo w skład dobrego papieru bezdrzewnego, jak też i bibuły do sączenia nie wchodzi lignina. Natomiast tani papier gaze-

papier drzewny	papier bezdrzewny
	

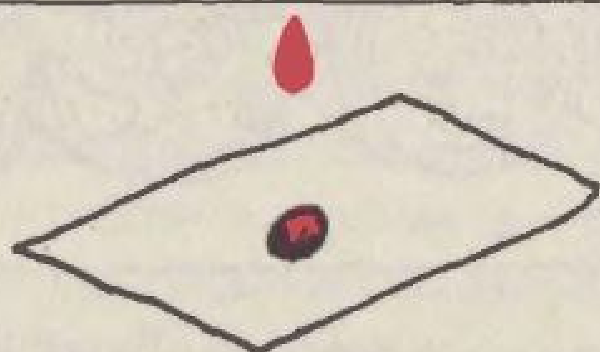
towy wykonany jest z surowca zawierającego sporo ligniny. Z pewnym uproszczeniem możesz przyjąć, że ścier drzewny, ten podstawowy surowiec papierniczy, składa się z celulozy i ligniny. Celuloza jest surowcem szlachetnym i służy m. in. do produkcji wysokiej jakości papierów bezdrzewnych. Natomiast stały towarzysz celulozy, lignina, wyraźnie pogarsza właściwości papieru. Oddzielenie ligniny od celulozy jest kosztowne, dlatego niższe, gatunki papieru wyrabia się ze ścieru drzewnego, a więc z mieszaniny celulozy z ligniną.

Drzewny czy bezdrzewny

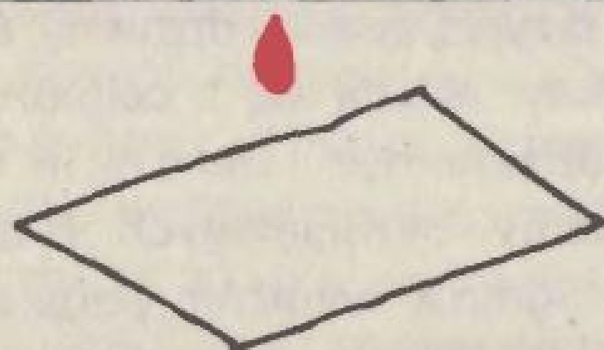
– Proszę pana – mówisz – wiem już, że dobry papier musi być bezdrzewny, czyli nie może zawierać ligniny. Jak jednak w praktyce poznać czy dany kawałek papieru jest drzewny czy



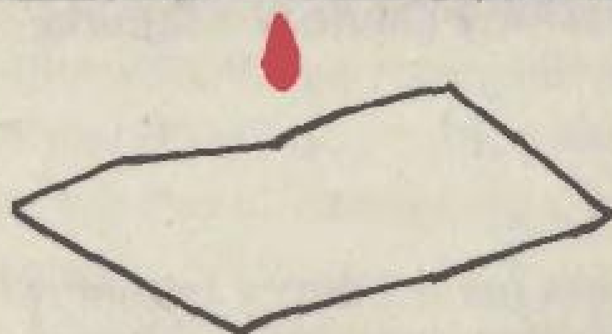




papier gazetowy



bibuła



papier maszynowy

też bezdrzewny? Czy istnieje w ogóle jakaś próba tej „drzewności"?

Oczywiście istnieje i już dla Ciebie przygotowuję odpowiednią reakcję analityczną. Polegać ona będzie na reakcji barwnej, jaką daje chlorowodorek aniliny z ligniną.

Zaczynasz więc od przygotowania odczynnika, w tym przypadku **chlorowodorku aniliny – $C_6H_5NH_2HCl$.** Związek ten otrzymasz rozpuszczając w probówce 1 cm^3 aniliny w 5 cm^3 5% **kwasu solnego HCl.** Po około 10 minutach częstego i energicznego wstrząsania odczynnik jest już gotowy. Teraz kładziesz obok siebie trzy próbki papieru. Będą to: niezadrukowany skrawek papieru gazetowego, pasek bibuły do sączenia, kawałek dobrego papieru maszynowego lub listowego.

Na każdą z wymienionych próbek papieru nanosisz po 2÷3 krople odczynnika otrzymanego przed chwilą. Po paru minutach na papierze gazetowym, pod wpływem zachodzącej reakcji chemicznej, pojawi się wyraźna żółta plama. Natomiast krople chlorowodorku aniliny na dwu pozostałych próbkach pozostają bezbarwne.

Taki wynik doświadczenia mówi Ci, że z trzech użytych próbek papieru tylko papier gazetowy zawiera ligninę. Zapamiętaj tę prostą reakcję jakże przydatną przy wykrywaniu obecności ligniny.

Grupy, rodzaje, klasy

W języku potocznym często używa się takich określeń jak karton, tektura, cienki papier, bibuła. Tymczasem w rzeczywistości *wszystkie wyroby papiernicze dzielą się się tylko na papier i tekturę*. Z kolei, w zależności od tego, jaką masę ma 1 m^2 papieru, czyli **w zależności od jego gramatury, dzieli się go na różne podrodzaje.** A więc, jeśli masa 1 m^2 wynosi poniżej 28 g, mamy do czynienia z **bibułką.** W granicach 28÷140 g/m^2 mówimy o **papierze właściwym.** Natomiast wyroby, przy których masa 1 m^2 przekracza już 140 g/m^2 zwane są **kartonami. Charakterystyczną cechą tych wszystkich podrodzajów papieru jest to, iż utworzone są z jednej warstwy.**

Zupełnie natomiast inaczej wygląda sprawa z tekturą. Mimo że tekturę wyrabia się z takich samych surowców jak papier, to jednak istnieje zasadnicza różnica w sposobie jej otrzymywania. Otóż **tektura jest wyrobem wielowarstwowym.**

Uzyskuje się ją nakładając na siebie i bardzo silnie sprasowując kilka lub czasem kilkanaście warstw ledwo uformowanej i nieodwodnionej jeszcze taśmy spilśnionych włókienek.

A teraz warto parę słów poświęcić **klasyfikacji papieru.** Mamy tu grupy, rodzaje, klasy, gramaturę, rodzaj powierzchni i format. I tak:

grupa określa przeznaczenie papieru, a więc do druku, do pisania na maszynie, do pakowania itd.;

rodzaj określa cel użytkowy, a więc np. papier kwitariuszowy czy ilustracyjny;

klasa (a jest ich dziesięć) wskazuje, z jakich surowców został wykonany dany papier. Jakość i właściwości użytkowe papieru maleją w miarę wzrostu klasy. Popatrz zresztą na poniższą tabelkę, ponieważ właśnie rodzaj surowców jest dla nas chemików bardzo ważny;

Klasa	Zawartość w procentach			
	włókien szmacianych	włókien celulozy drzewnej	ścieru drzewnego	włókien makulatury
I	100	–	–	–
II	50	50	–	–
III	–	100	–	–
IV	–	80	20	–
V	–	60	40	–
VI	–	40	60	–
VII	–	30	70	–
VIII	–	18	82	–
IX	–	–	100	–
X	–	–	–	100

gramatura określa, jak już wiesz, masę 1 m^2 danego papieru:

rodzaj powierzchni dotyczy stanu powierzchni, a więc np. papier matowy, satynowany, gładzony;

format określa wielkość powierzchni i kształt arkuszy. Podstawą tworzenia różnych formatów papieru jest arkusz wzorcowy zwany arkuszem **A0** o powierzchni 1 m^2 i wymiarach 841 ×1189 mm. Przez podzielenie tego arkusza na pół, a następnie tak otrzymanych połówek jeszcze wielokrotnie na pół, otrzymujesz arkusze kolejno **A1**, **A2** aż do **A13.** Równolegle do formatów A istnieją jeszcze dwa inne szeregi – **B** i **C.** Wywodzą się one z arkuszy podstawowych o innych wymiarach niż A0, jednak o tej samej powierzchni.

A teraz, gdy znasz już tajniki gatunków, klas, gramatury i innych właściwości papieru, spróbujmy odszyfrować napis znajdujący się na pierwszej z brzegu książce:

„Pap, druk. sat. kl. V, 70 g, format B5".

Dla laika jest to przysłowiowa chińszczyzna. Natomiast Ty patrząc na taki napis komentujesz już fachowo: – *Do druku książki użyto papier drukowy satynowany, klasy V, czyli zawierający 60% celulozy i 40% ścieru. Masa 1 m^2 tego papieru wynosi 70 g, a książka ma format B5.*

Zajmiemy się teraz przetwarzaniem bądź też preparowaniem zwykłych papierów po to, aby nadać im specjalne właściwości, jak np. niepalność, nieprzepuszczalność wody lub tłuszczów, czy też przejrzystość. Zaczniemy właśnie od tej ostatniej właściwości.

Aby nadać bibułce, papierowi czy nawet cienkiemu kartonowi (przypominam gramatura poniżej 140 g/cm²) przejrzystości, wyroby te trzeba odpowiednio *zaimpregnować*. – Tyle było ostatnio teorii, zróbmy jakieś doświadczenie – upominasz się.

Proszę bardzo. Naszykuj po kilka pasków dowolnego papieru, bibułki oraz cienkiego kartonu. Po jednym z każdego rodzaju pasków natłuść lekko smalcem lub olejem jadalnym. Następnie po jednym pasku natrzyj parafiną, woskiem lub stearyną. Po natarciu paski umieść blisko rozgrzanej kuchenki elektrycznej i trzymaj je tam kilka minut. Z chwilą stopienia się, parafina, wosk czy też stearyna zostaną wchłonięte przez papier, bibułkę czy karton. Smalec czy olej nie potrzebują ogrzania.

Z kolei po jednym pasku z każdego rodzaju pokryj za pomocą pędzelka bezbarwnym lakierem, najlepiej nitrocelulozowym, a więc Nitrolakiem lub Caponem.

Efekt wszystkich tych zabiegów jest jednakowy. – Papier, bibułka czy karton stają się przejrzyste, czy przeświecające. Warto zwrócić uwagę, że nie użyłem określenia przezroczyste, bo to byłaby nieprawda, i tego się w ten sposób nie da osiągnąć. Papieru,



bibułki czy też kartonu nie zamienisz w przezroczystą szybę, niemniej opisanymi sposobami możemy uczynić je przeświecającymi. – Czy takie nadawanie papierowi przejrzystości ma jakieś znaczenie praktyczne, czy też jest to tylko sztuka dla sztuki? Otóż zapewniam Cię, że przeświecające papiery mają konkretne zastosowanie, np. do przeświecających okienek kopert listowych, czy też wyrobu abażurów do lamp.

Bardzo ładne i efektowne abażury otrzymuje się w ten sposób, że pomiędzy dwoma przeświecającymi papierami umieszcza się zasuszone liście, trawy, kwiaty. Natomiast Ty, jako chemik, pokusisz się o wykonanie abażuru oczywiście z motywami chemicznymi. Mogą to być np. efektowne wzory strukturalne, czy naczynia i sprzęt laboratoryjny.

A więc z papieru, najlepiej rysunkowego, wycinasz odpowiedniego kształtu pasek, który po zwinięciu utworzy abażur. (W domu powinien znaleźć się stary druciany stelaż do abażuru, do którego później swój papier przymocujesz.) Z grubego kolorowego papieru lub cienkiego kartonu wytnij czy to wzory strukturalne czy naczynia laboratoryjne, np. palnik, zlewki, kolbki i przyklej je bardzo lekko lub jeszcze lepiej przypnij szpilkami do papieru. Z kolei cały papier z przymocowanymi elementami dekoracyjnymi przypinasz szpilkami na narożach do równej deski lub płyty pilśniowej. W parowniczce pędzelkiem rozrabiasz wodą pastylkę farby akwarelowej. W zawiesinie farby moczysz szczoteczkę do zębów i pocierasz jej włos o kawałek siatki lub grzebień trzymany poziomo nad przyszłym abażurem. Tym prostym sposobem musisz cały papier wraz z elementami ozdobnymi „natryskać" farbą. Oczywiście kolor użytej farby powinien harmonizować z kolorem ścian i obić mebli pokoju, w którym ma później stać abażur.

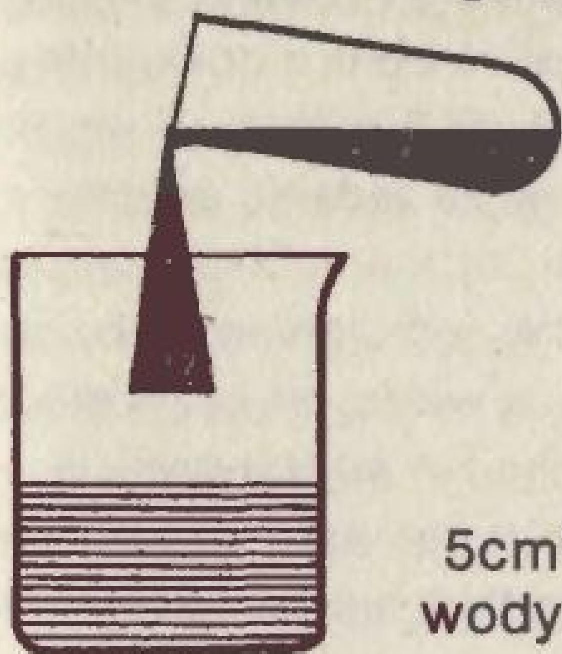
Po wyschnięciu farby zdejmujesz przymocowane elementy dekoracyjne, pod którymi zostały białe plamy, papier odwracasz na drugą stronę i powlekasz go bezbarwnym lakierem nitrocelulozowym. Lakier taki, jak wiesz, nada papierowi przejrzystość. W ten sposób otrzymasz barwny ozdobiony papier przeświecający. Po zwinięciu i zamocowaniu na drucianym stelażu powstanie ciekawy abażur, bo unikalny, jeden jedyny na świecie.

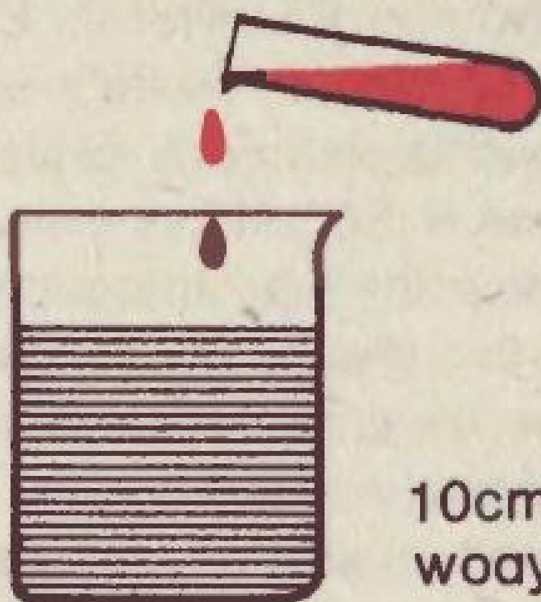
Papier pergaminowy

Papier pergaminowy wbrew nieco zwodniczej nazwie, nie służy wcale do pisania na nim gęsim piórem moczonym w inkauście, lecz używany jest do o wiele bardziej prozaicznych celów – do pakowania mięsa, ryb, oraz wszelkich tłustych artykułów spożywczych. Zastosowanie to wynika z faktu, że papier pergaminowy jest niewsiąkliwy dla tłuszczów.

Istnieje wiele metod nadawania papierowi takich właśnie cech. Ogólnie biorąc możemy je podzielić na metody:
- powierzchniowego powlekania,
- nasycania,
- zmian fizykochemicznych.

Zacznę od tej ostatniej, tj. ***zmian fizykochemicznych,*** jako że jest ona najbliższa sercu każdego chemika.
Musisz sporządzić dwa roztwory wodne:
- kwasu siarkowego H_2SO_4 60%. W tym celu do 5 cm^3 wody dodajesz 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego H_2SO_4,
- amoniaku $NH_3 \cdot aq$ 2–3%, w tym celu do 10 cm^3 wody dodajesz 1 cm^3 stężonego amoniaku $NH_3 \cdot aq$.

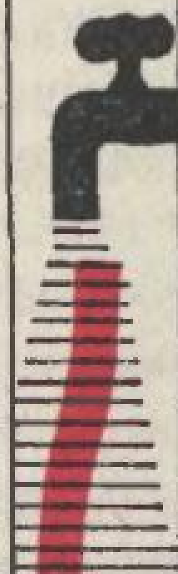














wysusz

PAPIER PERGAMINOWY NIEPRZEPUSZCZAJĄCY TŁUSZCZÓW

Gdy roztwór kwasu siarkowego już ostygnie, zanurzysz w nim na 30 sekund paski bibuły filtracyjnej lub papieru bezdrzewnego. Po wyjęciu z kwasu paski opłucz dokładnie pod bieżącą wodą, a następnie umieść na 3 minuty w wodnym roztworze amoniaku. Zabieg ten ma za zadanie neutralizację resztek H_2SO_4, który pozostając dłużej w porach papieru spowodowałby jego zniszczenie. Po wyjęciu z amoniaku paski opłucz znów dokładnie pod bieżącą wodą, po czym gładź je na szybie przez wałkowanie butelką i w końcu wysusz.

Wydaje mi się, że już samo porównanie wyglądu zewnętrznego surowca i produkcji jest interesujące, zwłaszcza w przypadku bibuły filtracyjnej. Ale zapewniam Cię, że zmianie nie uległ tylko sam wygląd pasków. Łatwo się przekonasz, że nabrały one wytrzymałości na rozciąganie i straciły przepuszczalność tłuszczów. – Jak to się stało? – pytasz.

Otóż podczas kąpieli w kwasie siarkowym włókna celulozy pęcznieją a cząsteczki celulozy, przyłączając wodę, ulegają częściowej hydrolizie. Pierwszym produktem tej częściowej hydrolizy jest tzw. **hydroceluloza.** Włókna hydrocelulozy są ze sobą ściślej połączone niż włóżna celulozy, stąd też papier pergaminowy nie przepuszcza wody ani tłuszczów, a ponadto jest o wiele mocniejszy od bibuły.

W zupełnie podobny sposób, a więc przez działanie kwasu siarkowego na bibułę, a następnie neutralizację w amoniaku, produkowany jest papier pergaminowy w przemyśle. Pamiętaj jednak i w tym przypadku, że co za dużo, to niezdrowo. Podobnie jak minimalne ilości arszeniku czy strychniny są lekarstwami, a przedawkowane stanowią bardzo groźne trucizny, tak też jest z działaniem kwasu siarkowego w tym przypadku. – Powinien on spowodować jedynie częściową

hydrolizę celulozy. Natomiast za długie działanie kwasu siarkowego doprowadza do całkowitego rozkładu i zniszczenia celulozy.

A teraz wykonasz preparat, który poprzez powierzchniowe powlekanie papieru nadaje mu nieprzepuszczalność dla tłuszczów.

Do 50 cm^3 wody dodaj 4,5 cm^3 gliceryny, 40 g rozdrobnionego kleju stolarskiego i 1,5 g glejty ołowianej. Całość ogrzewaj do zagotowania i wtedy dodaj 1 g kaolinu, aby wreszcie dopełnić wodą do objętości 120 cm^3 i dokładnie wymieszać. Do powlekania nadaje się celulozowy papier o gramaturze $90 \div 120$ g/m^2 lub papier bezdrzewny satynowany o gramaturze $70 \div 80$ g/m^2. Przeznaczone do powlekania arkusze papieru napnij na płycie pilśniowej i pokrywaj cienko, lecz równomiernie sporządzoną substancją za pomocą pędzla. Pamiętaj, że powlekanie jednostronne tylko częściowo uodparnia papier na działanie tłuszczu, więc po wyschnięciu powtórz operację z drugiej strony papieru. Teraz z kolei przystąpisz do sporządzenia preparatu, którym będzie papier nasycony – impregnowany, aby nie przepuszczał już tłuszczu.

W 100 cm^3 wody rozpuść 0,3 g **wodorotlenku sodu NaOH.** Osobno do zlewki wsyp 18 g mąki ziemniaczanej, po czym zarób ją dodając małymi porcjami sporządzony przed chwilą wodny roztwór NaOH. Do zlewki zawierającej 250 cm^3 wody dodasz skrobię zarobioną roztworem NaOH, całość mieszasz i ogrzewasz na łaźni wodnej przez 30 minut. Następnie do rozklejonej już mąki ziemniaczanej (zawiesina staje się szklista) dodasz 5,5 cm^3 gliceryny, 2,5 g cukru i 0,5 g salicylanu sodu. Całość dokładnie mieszasz i preparat do nasycania już jest gotowy.

Do nasycania stosować mozesz papier pakowy celulozowy o gramaturze 90÷120 g/cm² lub papier bezdrzewny satynowany 70÷80 g/cm². Roztwór impregnujący ogrzewasz do temperatury 50÷60°C i zanurzasz w nim, a ściślej – przeprowadzasz przez niego arkusze papieru. Po wyjęciu z kąpieli impregnującej papiery zawieś za rogi nad naczyniem, do którego będzie skapywać nadmiar impregnatu i wysusz.

Papier nie przepuszczający wody

Jako uważny Czytelnik zauważyłeś zapewne, że opisane metody nasycania i powlekania nadają papierowi nieprzesiąkalność dla tłuszczów. Nic natomiast nie było mowy o wodzie. No tak, podane już trzy przepisy nie są uniwersalne. Na to, aby papier nie przepuszczał wody musisz zastosować inny rodzaj preparatów do powlekania powierzchniowego.

A oto właśnie przepis na preparaty do nadawania papierowi wodoodporności. Zaczniesz od przygotowania dwu roztworów – A i B.

Roztwór A

Do 40 cm³ wody dodaj 10 cm³ gliceryny, wsyp 10 g żelatyny spożywczej i całość stale mieszając ogrzewaj do temperatury 70÷80°C, aż do całkowitego rozpuszczenia się żelatyny.

Roztwór B

Do 40 cm³ wody dodaj 6 cm³ aldehydu mrówkowego (formaliny). Przeznaczony do impregnacji papier, najlepiej bezdrzewny satynowany o gramaturzę 80÷90 g/m² lub pakowy

40cm³ wody
10cm³ gliceryny
10g żelatyny

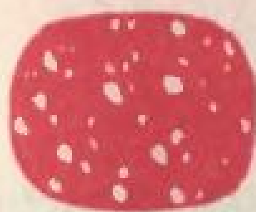


40 cm³ wody
6cm³ formaliny



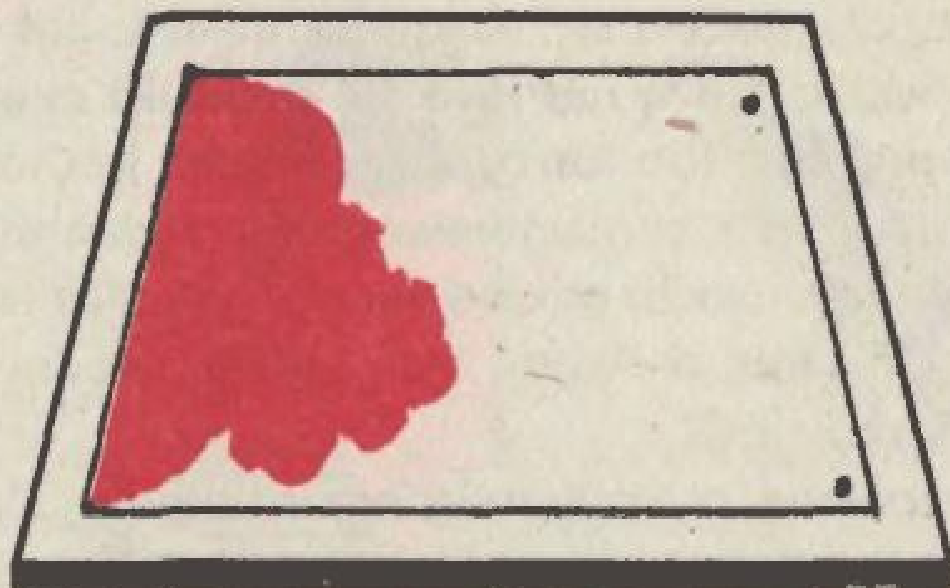
ROZTWÓR A

ROZTWÓR B



nasycaj
roztworem A

zanurz na 5 minut
w roztworze B



PAPIER NIEPRZEPUSZCZAJĄCY WODY

celulozowy rozepnij na płycie pilśniowej. Tamponem z waty lub gąbką nasycaj papier z jednej a następnie z drugiej strony *roztworem A* ogrzanym do 30 ÷ 40°C. Po lekkim przesuszeniu papier zanurz na 5 minut do naczynia z *roztworem B*.

Ponieważ widzę Twoje zdziwienie, więc wyjaśniam, że ten ostatni zabieg ma na celu tzw. *zgarbowanie żelatyny*, to jest pozbawienie jej rozpuszczalności w wodzie. Widzisz, sprawa się ma tak: – Podczas nasycania *roztworem A* żelatyna wnika w pory papieru oraz wytwarza na jego powierzchni cieniutką błonkę. Natomiast po zgarbowaniu formaliną żelatyna staje się nierozpuszczalna, a tym samym i papier przestaje przepuszczać wodę.

Co to jest fibra?

Po pierwsze jest to bardzo cenny materiał dla majsterkowicza, a zwłaszcza modelarzy i elektrotechników. Zaś z punktu widzenia chemika **fibrą nazywa się produkt częściowej hydrolizy papieru lub kartonu.** – A więc jest to produkt zbliżony do papieru pergaminowego? – zadajesz pytanie. Owszem, ale czynnikiem powodującym hydrolizę jest w tym przypadku nie kwas siarkowy, lecz stężony wodny roztwór **chlorku cynku $ZnCl_2$.**

Tu Ci przypomnę, że z odpowiednio malowanej fibry wyrabia się walizki, pudełka i rozmaity sprzęt elektrotechniczny, jak np. przekładki izolacyjne czy karkasy transformatorków.

W celu otrzymania stężonego roztworu $ZnCl_2$ do 10 cm^3 możliwie stężonego **kwasu solnego HCl,** wlanego do dużej zlewki, wrzuć 2,5 ÷ 3 g kawałeczków blachy cynkowej. Bla-











OTRZYMYWANIE FIBRY

chę cynkową najłatwiej otrzymasz rozbierając baterię elektryczną. Metalowy kubeczek każdej takiej bateryjki jest wykonany właśnie z blachy cynkowej. Wrzucenie blaszki cynkowej do kwasu wywoła bardzo gwałtowną i burzliwą reakcję roztwarzania się cynku:



$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O\uparrow$$

Gdy zakończy się już roztwarzanie cynku, roztwór ogrzej do temperatury 60°C i zanurz w nim na 10 minut paski kartonu. Następnie paski te dokładnie opłucz pod bieżącą wodą i starannie gładź, wałkując butelką po szybie. Teraz, po wysuszeniu, zbadaj właściwości otrzymanej fibry. Łatwo stwierdzisz, że częściowa hydroliza celulozy stężonym ciepłym roztworem $ZnCl_2$ zwiększyła wytrzymałość mechaniczną kartonu i nadała mu odporność na wodę.

W przemyśle fibrę produkuje się nieco inaczej. Mianowicie poddane działaniu $ZnCl_2$ arkusze papieru układa się warstwami po 6÷8 sztuk i bardzo silnie prasuje.

Papierki wskaźnikowe

Tą ogólną nazwą określamy bardzo przydatne w praktyce laboratoryjnej paski białej bibuły filtrującej nasycone specjalnymi substancjami. Paski takie, poprzez zmianę swej barwy, umożliwiają nam szybkie wykrywanie różnych substancji, jak też określanie odczynu badanego roztworu lub rozróżnianie biegunowości źródeł prądu stałego.

A. Papierki do wykrywania substancji

Papierki kurkuminowe. W mieszaninie 10 cm^3 wody i 10 cm^3 alkoholu etylowego rozpuść 0,1 g kurkuminy (barwnik roślinny) i roztworem tym nasyć paski bibuły. Po wysuszeniu są one jasnożółte, a służą do wykrywania boranów w roztworach. Mianowicie pod wpływem boranów papierki stają się brunatnoczerwone.

Papierki skrobiowe. 1 g skrobi (mąki ziemniaczanej) zarób na klej 3 cm^3 zimnej wody, po czym wlej to do 80 cm^3 wrzącej wody i całość bardzo starannie mieszaj. W otrzymanej zawiesinie mocz paski bibuły, a potem je wysusz. Papierki skrobiowe służą do wykrywania jodu. Pod jego działaniem papierki z bezbarwnych stają się ciemnoniebieskie.

Papierki jodoskrobiowe. 2,5 g skrobi (mąki ziemniaczanej) zarób na klej 4 cm^3 zimnej wody, po czym wlej do 90 cm^3 wrzącej wody całość bardzo dokładnie mieszając ogrzewaj do wrzenia i potem gotuj mieszając przez 10 minut. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodaj 0,4 g **jodku potasu KI.** Na koniec roztwór wymieszaj i nasyć paski bibuły. Papierki takie służą do wykrywania utleniających substancji, np. chloru. Pod działaniem substancji utleniających bezbarwny papierek staje się ciemnoniebieski, bowiem z jodku potasu zostaje uwolniony jod.

Papierki ołowiawe. W 10 cm^3 wody rozpuść 1 g **octanu ołowiu (I) $Pb(CH_3COO)_2$** i roztworem tym nasyć paski bibuły. Zwilżone wodą służą do wykrywania **siarkowodoru H_2S.** Pod jego działaniem bezbarwny papierek czernieje wskutek tworzenia się czarnego siarczku ołowiu (I).

Papierki rtęciowe. W 10 cm^3 wody rozpuść 0,2 g **azotanu rtęci (I) $Hg_2(NO_3)_2$** i w roztworze tym zanurz paski bibuły. Po wyschnięciu są one bezbarwne. Służą do wykrywania **amoniaku NH_3**, pod wpływem którego czernieją. W tym przypadku amoniak powoduje wydzielanie się czarnego osadu rtęci metalicznej.

B. Papierki do określania odczynu środowiska

Papierki uniwersalne. W 100 cm^3 80% alkoholu etylowego rozpuść:
0,04 g błękitu tymolowego,
0,05 g czerwieni metylowej,
0,06 g błękitu bromotymolowego,
0,06 g fenoloftaleiny,
0,10 g alizaryny.

Do sporządzonego roztworu dodajesz po kropli wodny rozcieńczony roztwór NaOH aż do wystąpienia barwy zielonej, po czym roztworem tym nasycasz paski bibuły. Tak sporządzone papierki służą do określania pH, czyli odczynu środowiska w granicach od 3 do 13. A oto jak zmieniają się barwy papierków w zależności od pH środowiska:

pH = 3 – barwa czerwona
pH = 4 – barwa cynobrowa
pH = 5 – barwa pomarańczowa
pH = 6 – barwa żółta
pH = 7 – barwa żółtozielona
} odczyn kwaśny
pH = 8 – barwa zielononiebieska – odczyn obojętny

pH = 9 – barwa indygowa
pH = 10 – barwa niebieskofioletowa
pH = 11 – barwa czerwonofioletowa
pH = 12 – barwa czerwonobrunatna
pH = 13 – barwa brunatnozielona

} odczyn zasadowy

Papierki fenoloftaleinowe. W 10 cm^3 alkoholu etylowego rozpuszczasz 0,1 g fenoloftaleiny i roztworem tym nasycasz paski bibuły. Papierki takie zmianą swej barwy z białej na czerwoną sygnalizują alkaliczność środowiska. Natomiast w środowisku kwaśnym i obojętnym są białe.

Po przeczytaniu obu tych ostatnich przepisów zasmucony stawiasz pytanie: – A co mam zrobić, gdy nie uda mi się kupić wymienionych związków? W takim przypadku sporządzasz papierki, którymi będą paski bibuły nasycone alkoholowym wyciągiem z czerwonej kapusty. Papierki takie pozwalają nie tylko odróżnić odczyn kwaśny od zasadowego, ale dają też informację o mocy danego kwasu czy zasady. Dokładny przepis na samodzielne wykonanie papierków wskaźnikowych z soku czerwonej kapusty znajduje się w książeczce z serii „Chemia dla Ciebie" – *Ciekawe doświadczenia, część I.*

C. Papierki do określania biegunowości źródeł prądu stałego

Tym razem postaram się odpowiedzieć na pytanie, gdzie jest plus, a gdzie jest minus.

Zapewniam Cię, że to nie będzie repetycja z matematyki ani fizyki. Chcę tylko tu podać Ci przepis na wykonanie papierków, za pomocą których można doświadczalnie i bardzo

szybko wyznaczyć znaki biegunów źródła prądu stałego. Zapraszam więc do wspólnej roboty.

Z bibuły filtracyjnej wycinasz paski o formacie ok. 10 ×70 mm. W 100 cm^3 wody o temperaturze 50°C rozpuść 2 g **siarczanu sodu Na_2SO_4** i 0,2 g wskaźnika fenoloftaleiny. W roztworze tym zanurz paski bibuły, trzymaj w nim przez 2 minuty, po czym wyjmij i wysusz.

Produkcja pasków jest prosta, prawda? Dlatego mogę już przystąpić do opisu sposobu ich użycia.

Masz np. nietypową baterię, akumulator czy ogniwo albo prostownik i w żaden sposób nie jesteś w stanie określić, który z biegunów ma znak „+", a który „−". W takiej sytuacji sięgasz właśnie po ostatnio wykonane papierki. Jeden z nich zwilżasz lekko wodą, po czym przykładasz do niego w odległości 2÷3 cm od siebie dwa druciki połączone z dwoma nieznanymi biegunami badanego źródła prądu stałego. Mija kilka minut i oto pod końcem jednego z drucików papierek przybiera barwę czerwoną. Pojawienie się tej barwy świadczy, że drucik połączony jest z **katodą, czyli biegunem o znaku minus.** Okazuje się, że sposób odróżnienia **anody** czyli **plusa** od katody jest dziecinnie łatwy.

Na zakończenie muszę Ci oczywiście wyjaśnić, że podczas dotykania drucikami Twojego mokrego paska powodujesz zachodzenie elektrolizy roztworu Na_2SO_4. Pod wpływem przebiegających reakcji elektrolizy w okolicy katody odczyn środowiska staje się zasadowy, co od razu wywołuje czerwoną barwę fenoloftaleiny.

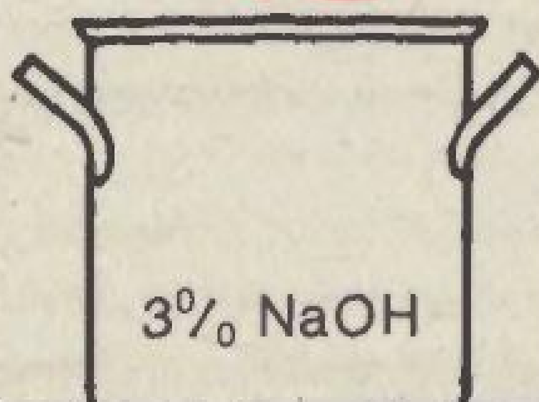
Teraz z kolei pragnę Cię przekonać, że odpowiednio spreparowany papier stanowi doskonały surowiec do formowania różnych przedmiotów jak figurki, kukiełki, inne zabawki czy formy dekoracyjne. Surowiec taki w języku potocznym zwie się, zresztą niesłusznie, **masą papierową.** Masę taką możesz z powodzeniem wykonać sam.

Będziesz więc miał teraz do czynienia z kilkoma operacjami, a mianowicie – z rozwłóknianiem papieru, z przygotowaniem samej masy, no i oczywiście – z jej formowaniem. Pamiętaj, że najłatwiej ulegają rozwłóknieniu papiery bezdrzewne, a więc papiery dobrego gatunku, wykonane z czystej celulozy klasy II, III i IV. W celu rozwłóknienia papier rwie się lub kraje na drobne kawałeczki i wsypuje do 3 procentowego wodnego roztworu **wodorotlenku sodu NaOH,** czyli tzw. **sody żrącej.** Po kilku godzinach gotowania w tym roztworze, przy częstym mieszaniu, skrawki papieru ulegną rozwłóknieniu. Dzięki działaniu wody i wodorotlenku sodu, z papieru zostaną wypłukane substancje klejące, a pod wpływem silnego mieszania, a więc i tarcia, papier rozluźnia się i tworzy zawiesinę niepołączonych już ze sobą, a więc luźnych, włókienek.

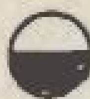
Jeżeli do sporządzania masy użyjesz papier gazetowy jako materiał najbardziej dostępny, to przypominam, że do drukowania gazet stosowany jest niski gatunek papieru, a więc tzw. drzewny, zawierający do 25% ligniny. Substancja ta nie ulega tak łatwo rozwłóknieniu i dlatego otrzymanie z papieru gazetowego dobrze rozwłóknionej masy wymaga znacznie dłuższego gotowania i mieszania.

Gdy masa papierowa jest już dokładnie rozwłókniona, mu-

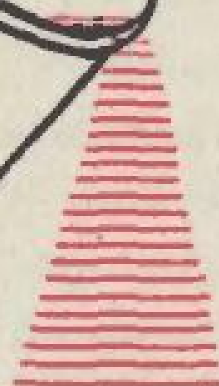

papier


3% NaOH

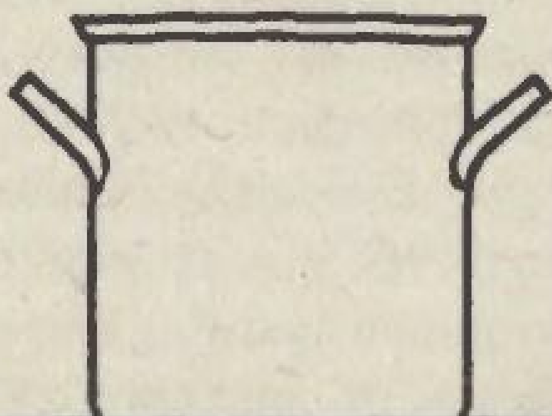



po 3 godzinach
zlej klarowny płyn


dodaj klej i kredę
lub gips





sisz pozwolić się jej odstać. Teraz powinieneś zlać górny, klarowny płyn, a samą masę wymieszać z roztworem kleju tak, aby otrzymać jednorodną odpowiednią do formowania konsystencję. Z uwagi na alkaliczny odczyn masy papierowej, konieczne jest tu stosowanie klejów kazeinowych, inne bowiem w tych warunkach się rozłożą. Tak więc Twoja druga czynność przy przygotowywaniu masy papierowej polega na dokładnym wymieszaniu zawiesiny włókien z klejem. Oprócz kazeinowego kleju, do masy wprowadzić możesz 10÷12% drobno przesianej kredy i odpowiednią ilość barwników lub pigmentów. Gotowa masa powinna być podobna do gęstego ciasta i nie może zawierać żadnych grudek. W tym miejscu przypominam Ci, że klej kazeinowy po zarobieniu rozpoczyna wiązać już po 30 minutach. Stąd gotową masę papierową musisz szybko formować.

Zamiast kleju kazeinowego i kredy do rozwłóknionej masy papierowej możesz dodać 15÷20% gipsu. Tak otrzymana masa po wyschnięciu jest ciężka, ale odznacza się dużą sztywnością, wytrzymałością, jak też i spójnością. Musisz jednak pamiętać, że masa, dzięki właśnie zawartości gipsu, wiąże jeszcze szybciej, już po 3÷5 minutach, dlatego formować wyroby trzeba bardzo szybko. Do formowania przedmiotów z masy papierowej używać możesz metalowych, drewnianych, a nawet gipsowych form. O ile wykonanie tych dwu pierwszych jest trudne i wymaga odpowiednich narzędzi, no i wprawy, o tyle formy gipsowe są bardzo łatwe do wykonania. Możesz np. postąpić w sposób następujący:

Dwa metalowe, o odpowiedniej wielkości pudełka napełnisz za chwilę gipsem zmieszanym z bardzo drobnymi trocinami i całość zarobisz gorącym klejem stolarskim. Następnie

figurę, płaskorzeźbę czy inny przedmiot jaki zamierzasz później wykonać z masy, po pierwsze smarujesz grubo olejem, po czym w pozycji leżącej wciskasz do jednego pudełeczka napełnionego masą gipsową. Przedmiot musisz wcisnąć do połowy w gips. Następnie czekasz 20÷30 minut aż gips stwardnieje, jego powierzchnię pokrywasz cienko olejem, drugie pudełeczko napełniasz masą gipsową i zamykasz obie połówki formy. Po 2÷3 godzinach, gdy masa gipsowa stwardnieje, **dzięki posmarowaniu olejem,** łatwo wyjmiesz wzorcowy przedmiot i masz jednocześnie gotową dwudzielną formę.

Przed użyciem, to jest przed wykonaniem przedmiotu z masy papierowej, obie połówki formy smarujesz olejem. Teraz umieszczasz odpowiedniej wielkości kawałek świeżo przygotowanej masy papierowej i obie połówki formy silnie ściskasz.



Jeśli jesteś obdarzony pewną zręcznością i zdolnościami plastycznymi, możesz pokusić się o modelowanie bez form, powiedzmy dekoracji na zabawę, np. na płycie pilśniowej posmarowanej olejem, za pomocą szpachelki czy innych narzędzi. Oczywiście w takim przypadku używanie dodatku gipsu musisz wykluczyć, bo masa za szybko wiąże.

Masę papierową można też nakładać na butelki i w ten sposób otrzymać niepowtarzalne wazony,

albo też można produkować główki kukiełek na piłeczkach pingpongowych.

Wysuszone przedmioty z masy papierowej możesz malować plakatówkami lub lakierami nitrocelulozowymi. Oczywiście, jeżeli chcesz, aby powierzchnie wyrobu z masy były gładkie, musisz je dokładnie przetrzeć papierem ściernym. Powierzchnie masy ze śladami oleju oczywiście trzeba odtłuścić przecierając szmatką z benzyną lub acetonem.

W masę papierową można z łatwością wpinać szpilki i pineski, co pozwala otrzymane przedmioty dekorować.

Gdy papier zachoruje...

Kolekcjonerzy książek, a zwłaszcza książek starych, znają „chorobę" na którą „zapadają" ich zbiory. Kartki papieru pokrywają się wtedy różnymi plamami. Gdy stwierdzisz takie objawy, pamiętaj, że pierwszym i najważniejszym powodem pojawienia się plam na papierze jest **wilgoć.** Duża wilgotność powietrza sprzyja przebiegowi szeregu reakcji chemicznych i biochemicznych. W niektórych przypadkach, zwłaszcza gdy do klejenia papieru podczas jego produkcji użyto kleje zwierzęce, klej kostny czy kazeinowy, przy dużym zawilgoceniu na papierze pojawiają się grzybki pleśni. Pożywkę dla nich stanowi właśnie klej.

Często jednak nie pleśń jest powodem pojawiania się na papierze żółtych plam, lecz powodem są **ślady związków żelaza.** Związki tego metalu dostają się do papieru wraz z wodą podczas jego produkcji w papierni. Od dawna już znany jest fakt, że szybciej i silniej pod wpływem wilgoci żółkną

papiery tych wytwórni, w których do celów produkcyjnych stosuje się wodę żelazistą. Przy długotrwałym działaniu wilgoci oba zjawiska nakładają się a więc plamy wywołane są przede wszystkim przez związki żelaza, ale równocześnie w paru punktach znajdują się również i początkowe ogniska pleśni.

Chciałbyś wiedzieć: – Co robić w takich przypadkach? Nie tracić głowy i nie załamywać rąk.

Po pierwsze, i to jest warunek podstawowy, zbiory musisz wysuszyć i przewietrzyć. Uprzedzam, że te czy inne nawet najlepsze zabiegi konserwatorskie nic nie pomogą, jeśli książki po wysuszeniu pozostawać będą nadal w atmosferze wilgoci i bez możliwości wymiany powietrza.

W przypadku żółknięcia pod wpływem związków żelaza, z chwilą gdy papier zostanie wysuszony, proces żółknięcia ustanie. Niestety, ponieważ proces ten jest nieodwracalny, po wysuszeniu żółte plamy z papieru nie znikną. Plamy te można co prawda całkowicie usunąć, ale jest to zabieg bardzo uciążliwy, zwłaszcza gdy mamy do czynienia z książkami. Usuwanie plam polega bowiem na kąpaniu papieru w roztworach **chloraminy $CH_3-C_6H_4-SO_2-NCl_2$**, która ma właściwości bielące i dezynfekujące zarazem. Jednak, jak już Ci powiedziałem, w przypadku książek jest to bardzo uciążliwe, bo wymaga całkowitego rozbierania książek i operowania poszczególnymi kartkami.

Tak więc zabieg usuwania żółtych plam ogranicza się tylko do najbardziej wartościowych pozycji i wykonuje w specjalnych laboratoriach. I tu jeszcze zasadnicza uwaga: roztwór chloraminy wybiela papier, usuwa plamy, ale jednocześnie niszczy również atrament i tusz.

Natomiast Ty, zbiory zaatakowane przez pleśń po wysuszeniu musisz poddać dezynfekcji. Pojedyncze kartki najlepiej jest wykąpać w 75 procentowym roztworze alkoholu etylowego, a następnie w 5 procentowym alkoholowym roztworze tymolu, który zabija bakterie i grzybki pleśni. (Tymol można kupić w aptece stosowany jest bowiem do dezynfekcji.) Miejsca zaatakowane przez pleśń poznasz łatwo po charakterystycznym kolorze. W stanie wilgotnym są one prawie czarne, a po wysuszeniu nabierają barwy szarej. Aby uniknąć rozbierania książek zaatakowanych przez pleśń w celu dezynfekcji możesz pomiędzy jej kartki włożyć arkusze bibuły nasycone alkoholowym roztworem tymolu. Umieszczanie nasyconej bibuły jest szczególnie wskazane, gdy książka nie została jeszcze dokładnie wysuszona. Wtedy jednak po upływie 4÷5 dni bibuły musisz zmieniać, bo wchłonęły już one wilgoć z papieru.

Natomiast w przypadku dezynfekcji książek zupełnie już suchych, pomiędzy kartki zaatakowane przez pleśń możesz nasypać drobno sproszkowany tymol.

ROZTWÓR TYMOLU DEZYNFEKUJE STARE KSIĄŻKI





Jest jeszcze jedna przykra „choroba" papieru, a mianowicie plamy czy zapiski z atramentu albo długopisów. I na tę „chorobę" znamy skuteczne lekarstwo. Jednak przepisy na to, jak i czym wywabiać plamy z atramentu i długopisów na papierze musisz już znaleźć sam w książeczce również z serii „Chemia dla Ciebie" pod tytułem *Ciekawe doświadczenia, część II.*



4. KWASY ORGANICZNE Z NASZEGO OTOCZENIA

Kwas szczawiowy i jego pochodne

Jeden z Twoich kolegów zwrócił się do mnie z prośbą o wskazówki i wyjaśnienia dotyczące kwasu szczawiowego, a mianowicie pytał o to, czy da się go otrzymać w domowych warunkach, dalej, gdzie kwas ten występuje oraz jakie doświadczenia można z nim wykonać. Sądzę, że temat ten zain-

teresuje i Ciebie jako miłośnika eksperymentu, zwłaszcza że o produkty „kwasozasobne" będzie bardzo łatwo.

Zaraz na początku chcę Ci powiedzieć, że odkrywca kwasu szczawiowego nie jest nam znany, wiadomo jednak, że kwas ten stosowany był już w wieku XVII.

*

* *

O tym, aby w warunkach amatorskich wykonać syntezę kwasu szczawiowego niestety nie może być mowy. Powiem więc tylko krótko, że najtypowsze przemysłowe metody otrzymywania kwasu szczawiowego polegają na reakcjach:
- utleniania cukrów kwasem azotowym,
- ogrzewaniu do 400°C mrówczanu sodu,
- przepuszczaniu CO_2 nad stopionym metalicznym sodem lub potasem.

Dla Ciebie i innych chemików amatorów źródłem szczawianów, z którymi wykonamy różne doświadczenia, bedą:
- uzyskane samodzielnie wyciągi ze znanych roślin,
- nabyty kwas szczawiowy lub szczawian amonu.

Do roślin szczególnie bogatych w kwas szczawiowy i jego sole (głównie kwaśny szczawian potasu) należą szczaw i rabarbar. Pomimo, że kwas szczawiowy i jego sole występują często w przyrodzie, to musisz pamiętać, iż są to związki dla naszego organizmu toksyczne. A więc pamiętaj, **żadnego kosztowania czy lizania preparatów,** w których większość tych związków się rozpuszcza.

Z Twojej miny wnioskuję, że sprawa toksyczności kwasu szczawiowego i jego soli wymaga ode mnie dalszych paru słów komentarza. Z jednej strony ostrzegłem Cię właśnie.

że kwas ten jest szkodliwy dla naszego organizmu, a z drugiej strony nikt nie zabrania spożywania szpinaku, szczawiu, czy rabarbaru, chociaż wiadomo, że zawierają one kwas szczawiowy oraz jego sole. Okazuje się jednak, że druga część poprzedniego zdania jest tylko częściowo prawdziwa. Wprawdzie żadne ogólne przepisy nie zabraniają nikomu jeść zupy szczawiowej ani pić kompotu rabarbarowego, to jednak wielu pacjentom lekarze zalecają unikanie właśnie takich potraw. Zawartość kwasu szczawiowego i jego soli w szczawiu, rabarbarze i innych roślinach jest tak mała, że dla zdrowego organizmu spożycie od czasu do czasu takich potraw niczym nie grozi.

Mogę w tym miejscu dać przykład innych, nawet bardzo silnych trucizn, takich jak arszenik czy strychnina, które wprowadzone do organizmu w bardzo małych dawkach są lekarstwami. Podobnie jest i z kwasem szczawiowym. Są jednak niestety ludzie chorujący na artretyzm lub kamicę nerkową, i tym lekarze każą unikać w jadłospisie szczawianu i rabarbaru.

U osób cierpiących na wymienione właśnie schorzenia, wprowadzone do organizmu szczawiany sprzyjają a czasem

lekarstwo	trucizna
0,001g	0,1g
ARSZENIK	

same powodują odkładanie się osadów w stawach, jak też tworzenie się w nerkach kamieni lub piasku. Reasumując, musisz sam dojść do wniosku, czy w sprawach toksyczności kwasu szczawiowego i jego związków trzeba zachować należyty umiar i zdrowy rozsądek.

Rodzina kwasów dwukarboksylowych

Zacznijmy od prezentacji naszego bohatera. Otóż **kwas szczawiowy należy do rodziny kwasów dwukarboksylowych.** Tylko niech ta poważnie brzmiąca nazwa przypadkiem Cię nie przestraszy. Podobnie jak wśród kwasów nieorganicznych mamy kwasy jedno-, dwu- czy trójzasadowe, tak też jest i w świecie kwasów organicznych. Aby jednak ukonkretnić naszą rozmowę, wymień, proszę, parę przykładów nieorganicznych kwasów jedno- i wielozasadowych.

– **Kwas solny HCl, azotowy HNO_3** to przedstawiciele kwasów jednozasadowych – mówisz – zaś **kwas siarkowy H_2SO_4,** to kwas dwuzasadowy, a z trójzasadowych to będzie np. **kwas fosforowy H_3PO_4.**

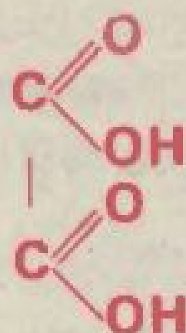
Przypomnę Ci teraz, że kwasy wielozasadowe mogą tworzyć, i co najważniejsze – tworzą różne sole. Przykładowo – reakcja kwasu siarkowego z wodorotlenkiem sodu może Ci dać dwie sole:

1) **$NaHSO_4$ kwaśny siarczan sodu,**
2) **Na_2SO_4 obojętny siarczan sodu.**

Z kolei kwas fosforowy tworzy aż 3 rodzaje soli:

1) **NaH_2PO_4 fosforan jednosodowy,**
2) **Na_2HPO_4 fosforan dwusodowy,**
3) **Na_3PO_4 fosforan trójsodowy.**

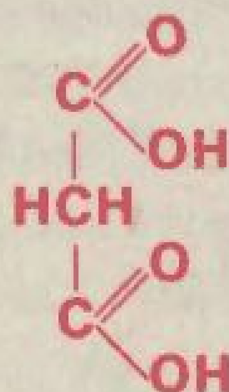
Powróćmy jednak na podwórko chemii organicznej. Otóż najprostszym organicznym kwasem dwukarboksylowym czyli dwuzasadowym jest właśnie **kwas szczawiowy** o uproszczonym wzorze **COOH · COOH**: lub strukturalnym



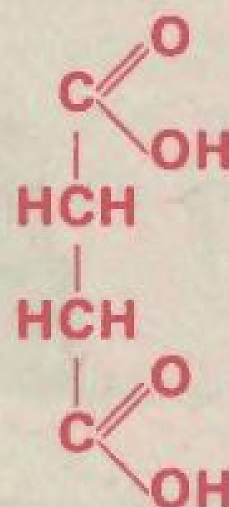
Jak widzisz ze wzoru strukturalnego, kwas ten zbudowany jest tylko z dwu **grup karboksylowych COOH.** Ponieważ kwas szczawiowy jest kwasem dwuzasadowym, może podobnie jak jego krewniacy nieorganiczni, tworzyć sole obojętne i kwaśne.

Następny z kwasów dwuzasadowych, to **kwas malonowy**

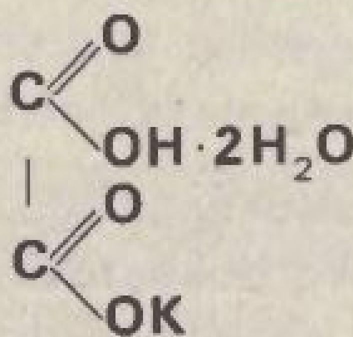

COOH – CH_2 – COOH:



a dalej **kwas bursztynowy**
COOH – CH_2 – CH_2 – COOH



Zgodnie z naszym tematem postaramy się bliższą znajomość zawrzeć z kwasem szczawiowym. Nazwę swą, jak większość popularnych kwasów organicznych, kwas szczawiowy zawdzięcza roślinie, z której został wyodrębniony. Nawiasem mówiąc, kwasu szczawiowego w szczawiu jest stosunkowo mało, natomiast roślina ta zawiera bardzo nas interesujący **kwaśny szczawian potasu COOK–COOH**:



Jeszcze jednym popularnym w świecie roślinnym związkiem kwasu szczawiowego jest tzw. **sól szczawikowa,** czyli mieszanina kwaśnego szczawianu potasu z kwasem szczawiowym:



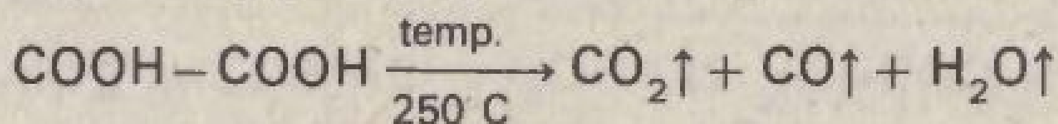
$$KHC_2O_4 + H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O.$$



Warto o związku tym pamiętać, ponieważ jako silny reduktor jest powszechnie stosowany do wywabiania plam z rdzy, atramentów i barwników roślinnych, przede wszystkim z tkanin.

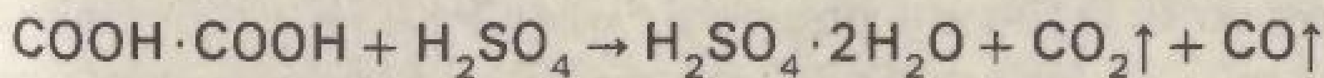
Parę słów o kwasie szczawiowym

W normalnych warunkach kwas szczawiowy tworzy drobne bezbarwne kryształy. Rozpuszcza się dobrze w wodzie gorącej, z której po ostudzeniu wydzielają się kryształy uwodnione $COOH \cdot COOH \cdot 2H_2O$. Przy ogrzaniu do 150°C cząsteczki kwasu tracą wodę krystalizacyjną, a w temperaturze 189°C zaczynają się topić. Do probówki wsyp 0,5 g kwasu szczawiowego i rozpocznij jego powolne ogrzewanie. Początkowo bezbarwne kryształki staną się białe, nieprzejrzyste (utrata wody), po chwili ulegną stopieniu. Jeśli jednak ogrzewanie będziesz prowadzić dłużej, to po chwili okaże się, że probówka jest pusta. Tak, po prostu pusta. Zaskoczyło Cię to, prawda? Dlatego też zapamiętaj, że kwas szczawiowy ogrzany do temperatury powyżej 250°C ulega rozkładowi:



$$COOH-COOH \xrightarrow[250^\circ C]{temp.} CO_2\uparrow + CO\uparrow + H_2O\uparrow$$

Teraz rozumiesz już co zaszło w probówce. Po prostu wszystkie produkty termicznego rozkładu kwasu szczawiowego są lotne. Podobna reakcja rozkładu zachodzi, gdy do kwasu szczawiowego wkroplisz ogrzany stężony kwas siarkowy:



$$COOH \cdot COOH + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 \cdot 2H_2O + CO_2\uparrow + CO\uparrow$$

Tym razem w probówce pozostaje rozcieńczony kwas siarkowy, a gazy CO i CO_2 ulecą na zewnątrz.

O reakcji tej warto pamiętać, gdyż jest charakterystyczna nie tylko dla samego kwasu szczawiowego, ale też i dla jego soli zarówno tych obojętnych jak i kwaśnych.

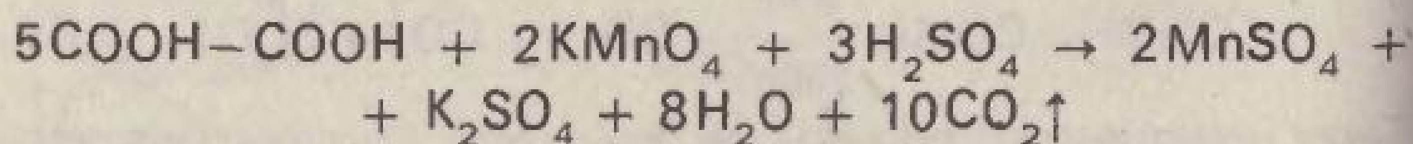
Kwas szczawiowy i nadmanganiany

Skoro już jest mowa o rozkładzie kwasu szczawiowego i wydzielania się CO_2, to proponuję takie oto doświadczenie.

W małej zlewce sporządź 8÷10 cm^3 3÷5% wodnego roztworu kwasu szczawiowego. Osobno w 1 cm^3 wody rozpuść 2÷3 kryształki **nadmanganianu potasu $KMnO_4$** i dodaj 2÷3 krople H_2SO_4. A teraz do zlewki z kwasem szczawiowym dodawaj, ale dosłownie po kropli, roztwór nadmanganianu potasu. Zaobserwujesz wtedy dziwne zjawisko.

– Oto fioletowoczerwona kropelka wpadająca do kwasu, początkowo zabarwia lekko roztwór, ale po paru sekundach barwa ta zanika. – Niech pan mi wyjaśni, co tu zaszło – prosisz.

Przebieg reakcji kwasu szczawiowego z nadmanganianem potasu jest dosyć skomplikowany, ale spróbujmy go zapisać:



$$5COOH-COOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2\uparrow$$

Wynika stąd, że nadmanganiany, w których mangan jest siedmiododatni, redukują się do związków manganowych zawierających mangan dwudodatni, Mn^{2+}. Właśnie ta redukcja związków manganu powoduje utlenianie kwasu szczawiowego. – To jednak nie tłumaczy jeszcze przyczyny zanikania barwy – oponujesz.

Zapewniam Cię, że tylko pozornie, bo charakterystyczną

barwę nadmanganiany zawdzięczają anionowi MnO_4^-, stąd z chwilą jego rozpadu znika i kolor.

Teraz warto jeszcze parę słów poświęcić reakcji kwasu szczawiowego z nadmanganianem. Otóż jedną z gałęzi analizy miareczkowej jest *oksydymetria.* Polega ona na utlenianiu roztworu oznaczanej substancji najczęściej roztworem nadmanganianu potasu. Mierząc ilość zużytego roztworu nadmanganianu potasu oblicza się ilość oznaczanej substancji. Przykładem takiej analizy oksydymetrycznej jest np. oznaczanie ilości żelaza w jego solach, lub oznaczanie stężenia **nadtlenku wodoru H_2O_2**, czyli wody utlenionej.

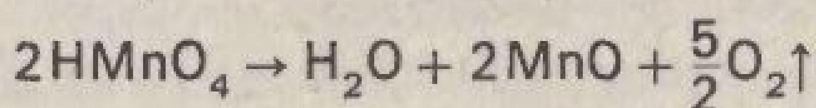
Aby jednak oznaczanie takie móc wykonać, trzeba przede wszystkim dysponować mianowanym roztworem $KMnO_4$, czyli roztworem o dokładnie ustalonym stężeniu. Ponieważ zwykłe najdokładniejsze nawet odważanie nie daje zadowalających rezultatów, miano roztworu $KMnO_4$ ustala się poprzez miareczkowanie roztworem kwasu szczawiowego. Związek ten jest trwały, niehigroskopijny i łatwy do wysu-

ZWIĄZKI Z Mn^{7+}

ZWIĄZKI Z Mn^{2+}

szenia. Przez dokładne odważenie na wadze analitycznej porcji kwasu szczawiowego można sporządzić roztwór o dokładnie znanym stężeniu. Następnie odmierza się dokładnie np. 25 cm³ roztworu kwasu szczawiowego, dodaje konieczny do reakcji kwas siarkowy i rozpoczyna się dozowanie roztworu $KMnO_4$. Roztworu tego daje się tyle, aż do chwili gdy pojedyncza kropla zabarwi już trwale na różowo całość. Mierząc ilość zużytego $KMnO_4$ oblicza się miano jego roztworu.

Z podanego już schematu redukcji wynika, że 2 mole $KMnO_4$ utleniają całkowicie, to jest aż do CO_2 5 moli kwasu szczawiowego. Tu warto jeszcze dodać, iż z nadmanganianu w roztworach zakwaszonych powstaje **kwas nadmanganianowy $HMnO_4$**. A dalej, w wyniku reakcji utleniania



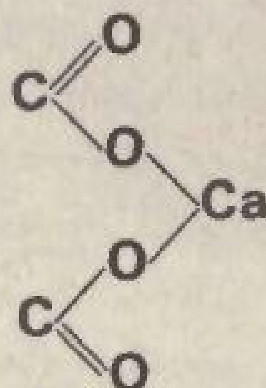
$$2HMnO_4 \rightarrow H_2O + 2MnO + \frac{5}{2}O_2\uparrow$$

powstaje woda, tlen i **tlenek manganu (II) MnO.**

Parę reakcji analitycznych

Zarówno kwas szczawiowy jak i jego sole reagując z solami wapnia dają nierozpuszczalny w wodzie osad szczawianu wapnia. Wykonaj takie oto doświadczenia.

Do 1 ÷ 2 cm³ roztworu szczawianu amonu dodaj 3 cm³ roztworu **chlorku wapnia $CaCl_2$**. Od razu strąci się biały osad **szczawianu wapnia:**



Osad ten przesącz i przemyj na sączku. Połowę osadu przenieś na szkiełko zegarkowe albo do małej parowniczki. Następnie dodaj 2÷3 krople kwasu siarkowego i 4÷5 kropli roztworu $KMnO_4$.

Całość przybierze barwę fioletowoczerwoną. Jeżeli jednak szkiełko czy parowniczkę lekko ogrzejesz, to fioletowoczerwona barwa od razu znika. Czy wiesz, dlaczego tak się dzieje?

– Bo nastąpiło utlenienie szczawianów i redukcja nadmanganianu – wołasz zadowolony. Oczywiście.

Charakterystyczną cechą większości szczawianów metali jest ich nierozpuszczalność w wodzie. Do związków takich należą między innymi:

– **szczawian srebra,**
– **szczawian ołowiu (I),**
– **szczawian baru,**
– **szczawian miedzi (II).**

Szczawiany te są nierozpuszczalne w wodzie, ale za to dobrze rozpuszczalne w kwasach mineralnych. Zachęcam Cię do zawarcia bliższej znajomości z tymi związkami.

Z produktów naturalnych

A teraz postaramy się wykryć szczawiany w produktach naturalnych.

W tym celu 5÷6 liści szczawiu lub łodygę rabarbaru siekasz drobno, zalewasz 20 cm^3 wody i całość mieszając ogrzewasz w zlewce przez 15 minut. Zebrany roztwór zlej teraz, proszę i przesącz. Roztwór powinien być zupełnie klarowny z tym, że zależnie od rodzaju użytego surowca, jego barwa może być

RABARBAR



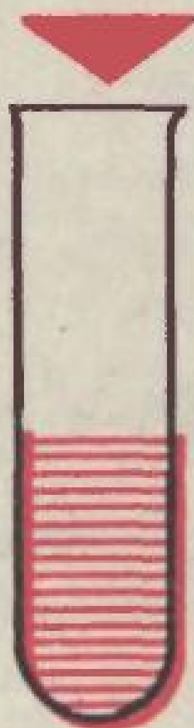


20cm³ wody

15 min

zlej i przesącz

3% $CaCl_2$ 3–5% $AgNO_3$ 3–5% $Pb(NO_3)_2$







po 2 cm³ roztworu

zielona lub różowa. Do trzech probówek wlej po 2 cm^3 otrzymanego roztworu, po czym dodaj:

do *pierwszej:* 1 cm^3 3÷5% roztworu $CaCl_2$,
do *drugiej:* 1 cm^3 3÷5% roztworu $AgNO_3$,
do *trzeciej:* 1 cm^3 3÷5% roztworu $Pb(NO_3)_2$.

We wszystkich probówkach strąca się nierozpuszczalne osady, co będzie dowodem, że z Twoich roślin wydobyłeś zawarte w nich szczawiany. Otrzymane osady, z wyjątkiem szczawianu srebra, rozpuszczają się w HCl. A teraz jeszcze jedna reakcja barwna.

Do 5 cm^3 Twojego wyciągu z liści lub łodyg dodaj 0,2 g rezorcyny, całość wymieszaj i ogrzewaj do 40÷60°C. Gdy rezorcyna całkowicie się już rozpuści, roztwór przelej do probówki i ozięb go do temperatury pokojowej. Teraz probówkę lekko nachyl i ostrożnie po ściance wlewaj do niej 2 cm^3 stężonego H_2SO_4.
Jeżeli zabieg dolewania wykonasz należycie ostrożnie, kwas opadnie na dno probówki, a na granicy obu cieczy pojawi się niebieski pierścień-obwódka. Gdy zawartość probówki ogrzejesz ponownie, roztwór cały stanie się niebieski, ale po ostudzeniu znowu bezbarwny. Jeżeli jednak zawartość probówki zagotujesz, to pojawi się barwa ciemnozielona, a po ostygnięciu – trwała żółtozielona.

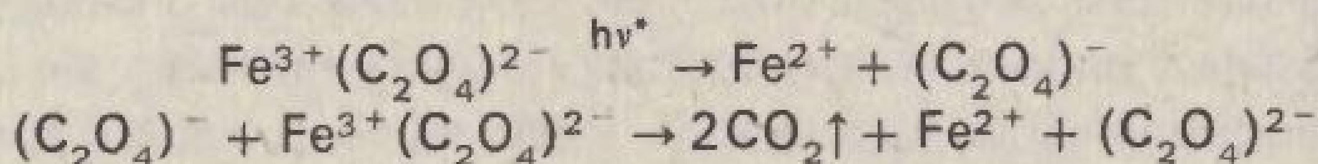
Wszystkie te zmiany barwy będą świadczyły o tym, że w przygotowanym wyciągu z liści szczawiu czy łodyg rabarbaru znajdowały się szczawiany.

Odrobina fotochemii

Bardzo ciekawym związkiem jest **szczawian potasowo-żelazowy $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$**, a więc sól podwójna kwasu szczawiowego. Sól ta wykazuje znaczną światłoczułość i dlatego jest stosowana do różnych reakcji fotochemicznych, np. do oznaczania ilości energii świetlnej. Przyrząd służący do tego rodzaju badań zwany jest *aktynometrem*. Roztworem wypełniającym taki chemiczny aktynometr jest wodny roztwór szczawianu potasowożelazowego. Roztwór ten pod wpływem energii świetlnej ulega częściowemu rozkładowi i redukcji z wydzielaniem gazowego **dwutlenku węgla CO_2**. Reakcja ta jest dosyć skomplikowana, wspomnę tylko schematycznie jej najważniejsze etapy:

- redukcja kationów Fe^{3+} do Fe^{2+},
- utlenienie równoważnej ilości anionów szczawianowych $C_2O_4^{2-}$ do CO_2.

A teraz podaję Ci schematyczny uproszczony przebieg tych reakcji:



$$Fe^{3+}(C_2O_4)^{2-} \xrightarrow{h\nu^*} Fe^{2+} + (C_2O_4)^-$$
$$(C_2O_4)^- + Fe^{3+}(C_2O_4)^{2-} \rightarrow 2CO_2\uparrow + Fe^{2+} + (C_2O_4)^{2-}$$

Pierwszym i decydującym procesem jest więc redukcja, pod wpływem działania światła, kationów żelazowych do żelazawych – Fe^{3+} do Fe^{2+}. Powstające kationy żelazawe Fe^{2+} katalizują proces utleniania anionów szczawianowych do CO_2. Sumarycznie zapisać to możesz równaniem reakcji:

---

* $h\nu$ – symbol energii promienistej

$$\underset{\text{szafirowo-zielony}}{2K_3Fe(C_2O_4)_3} \longrightarrow 2K_2Fe(C_2O_4)_2 + \underset{\text{żółty}}{K_2C_2O_4} + 2CO_2\uparrow$$

Jak już mówiłem, reakcja rozkładu związku zespolonego żelaza przebiega w ścisłej zależności od ilości pochłoniętej energii świetlnej. Dlatego właśnie szczawian potasowożelazowy znajduje zastosowanie w aktynometrii do pomiarów energii świetlnej. Mając ten związek, a ściślej biorąc jego wodny 10% roztwór, możemy świetnie doświadczalnie prześledzić, jaką energię niesie ze sobą poszczególne promieniowanie.

I tak, np. zaledwie parominutowe naświetlanie lampą kwarcową (promienie nadfioletowe) spowodują wydzielenie takiej ilości CO_2, jak kilkudziesięciominutowe naświetlanie

zwykłym światłem dziennym. Dalej, przy tym samym czasie naświetlania, znacznie większe ilości CO_2 powstają pod działaniem promieniowania o barwie niebieskiej niż żółtej.

Oczywiście pomiar energii pochłoniętego światła poprzez oznaczenie objętości wydzielającego się CO_2 jest metodą bardzo prymitywną. Dlatego też w aktynometrach stosowanych w pracach fotochemicznych, wykorzystuje się o wiele czulszą reakcję.

Mianowicie, do roztworu szczawianu potasowożelazowego dodaje się parę kropel organicznego związku fenantroliny. Związek ten, niczym pies gończy, „wywącha" nawet śladowe ilości powstających jonów żelazawych Fe^{2+}, z którymi natychmiast tworzy jaskrawoczerwone połączenie. W tej reakcji pochłonięta energia świetlna jest proporcjonalna do intensywności barwy roztworu, który łatwo i dokładnie wyznacza się za pomocą kalorymetru.

Żelazo piroforyczne

Warto jeszcze przypomnieć, że przez termiczny rozkład szczawianu żelaza (II) otrzymać można żelazo tak rozdrobnione, że spala się ono w powietrzu tak jak zimne ognie. Aby wykonać takie doświadczenie, potrzebne Ci będą następujące odczynniki:

siarczan żelaza (II) – $FeSO_4$ – 15 g,
szczawian amonu – $(NH_4)_2C_2O_4$ – 12 g.

W jednej zlewce lub w szklance, w 60 cm^3 gorącej wody rozpuszczasz 15 g **siarczanu żelaza (II) $FeSO_4$**. W drugiej zlewce lub szklance, w 40 cm^3 gorącej wody rozpuszczasz z

kolei 12 g **szczawianu amonu $(NH_4)_2C_2O_4$**. Jest to sól kwasu szczawiowego i amoniaku (do nabycia w sklepach z artykułami fotograficznymi). Oba gotowe gorące roztwory mieszasz ze sobą. W wyniku reakcji podwójnej wymiany, jaka zajdzie po zmieszaniu roztworu siarczanu żelaza (II) ze szczawianem amonu, powstanie dobrze rozpuszczalny w wodzie **siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$** oraz nierozpuszczalny w wodzie żółty proszek **szczawianu żelaza (II) – FeC_2O_4**:



$$FeSO_4 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + FeC_2O_4\downarrow$$

Po chwili, gdy osad nierozpuszczonego szczawianu żelaza (II) całkowicie już opadnie na dno, co poznasz po tym, iż warstwa płynu nad osadem stanie się całkowicie klarowna, górną warstwę cieczy zlej ostrożnie.

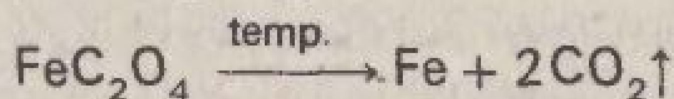
Następnie, w celu dokładnego przepłukania osadu, zalej go czystą wodą i całość starannie mieszaj szklanym pręcikiem. Gdy osad całkowicie opadnie na dno, wodę zlej i zastąp ją świeżą porcją. Tę czynność, przemywanie osadu przez tzw. *dekantację*, musisz powtórzyć co najmniej $5 \div 6$ razy. Pamiętaj przy tym, że przemywanie takie ma na celu jak najdokładniejsze usunięcie zanieczyszczeń. Warunkiem bowiem tego, aby doświadczenie się udało, jest otrzymanie jak najczyściejszego szczawianu żelaza (II).

Po $5 \div 6$ krotnym przemyciu przez dekantację, osad odsącz na sączku z bibuły umieszczonej na lejku. Teraz osad ten rozłóż na czystej bibule i dokładnie wysusz, koniecznie w temperaturze nie przekraczajacej 30°C.

Małą porcję szczawianu żelaza (II) wsyp do probówki i ostrożnie ogrzewaj nad palnikiem.

Gdy temperatura szczawianu żelaza (II) osigąnie już 160°C,

rozpocznie się termiczny rozkład tego związku z wydzielaniem proszku metalicznego żelaza oraz gazowego dwutlenku węgla. Rozkład ten przebiega zgodnie z równaniem:



$$FeC_2O_4 \xrightarrow{temp.} Fe + 2CO_2\uparrow$$

Po kilkunastominutowym ogrzewaniu, zawartość probówki z jasnożółtej stanie się matowoszara. Świadczyć to będzie o tym, że cały szczawian żelaza (II) uległ już rozkładowi.

Teraz probówkę oddal od palnika i ostrożnie ją nachyl. Skoro tylko zawarty w niej pył znajdzie się w powietrzu, pocznie się palić skrzącą kaskadą. Ta lawina iskier, to są właśnie spalające się gwałtownie w powietrzu maleńkie cząsteczki żelaza. Mogą one energicznie łączyć się z tlenem, mówiąc inaczej – spalać, ponieważ ich wymiary są zaledwie rzędu mikrometrów, czyli tysięcznych części milimetra. – To efektowne doświadczenie wykorzystam sobie na jakimś pokazie – stwierdzasz zadowolony.

A ja tym kończę garść przydatnych Ci wiadomości o kwasie szczawiowym i jego pochodnych.

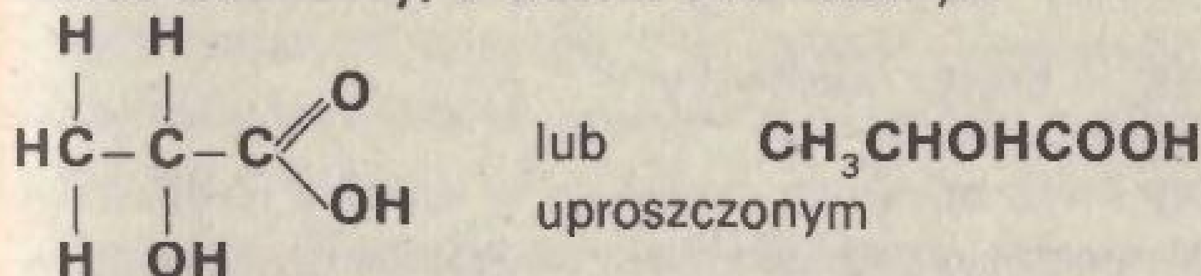
A teraz o kwasie mlekowym

Zajęcie się kwasem mlekowym, jak niedługo się przekonasz, kwasem bardzo popularnym, zaproponował mi też jeden z Twoich kolegów. O ile otrzymanie w domowym laboratorium czystego kwasu mlekowego jest uciążliwe i trudne, o tyle jego wodne roztwory są bardzo rozpowszechnione i stykasz się z nimi niemal na co dzień. Któż bowiem nie lubi zsiadłego mleka, kefiru, kiszonych ogórków czy kiszonej kapusty?

A właśnie wszystkie te spożywcze produkty, jak też i wiele tu nie wymienionych, swój specyficzny smak zawdzięczają właśnie obecności kwasu mlekowego. Aby jeszcze lepiej zdać sobie sprawę z powszechności występowania kwasu mlekowego, chcę tu również dodać, że pojawia się on po wysiłku fizycznym w naszych mięśniach.

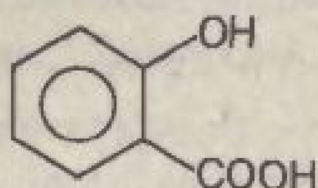
Dane z rodowodu

Kwas mlekowy, o wzorze strukturalnym

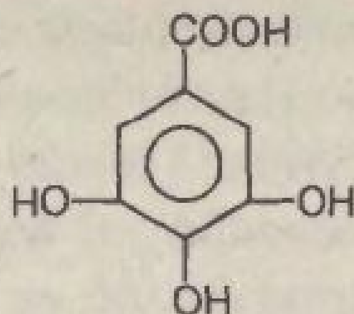


i pełnej nazwie **kwas α-hydroksypropionowy,** należy do wielkiej rodziny **hydroksykwasów.**

Hydroksykwasy są to kwasy karboksylowe, zawierające w każdej cząsteczce jedną, a czasem więcej grup hydroksylowych – OH. Najprostszym hydroksykwasem alifatycznym jest **kwas glikolowy $CH_2OHCOOH$,** dalej idzie **kwas mlekowy $CH_3CHOHCOOH$, kwas jabłkowy $HOOC-CH_2-CHOH-COOH$, kwas winowy $COOH-CHOH-CHOH-COOH$** i **kwas cytrynowy $HOOC-CH_2-COH-COOH-CH_2-COOH$.** Do rodziny hydroksykwasów aromatycznych należą z kolei **kwas salicylowy**



oraz **kwas galusowy**



Właściwości chemiczne hydroksykwasów, które – jak to wynika z ich budowy – są alkoholokwasami, zależą w pierwszym rzędzie od położenia grupy wodorotlenowej OH względem grupy karboksylowej COOH.

Jak powstaje kwas mlekowy?

Naturalny kwas mlekowy powstaje w wyniku fermentacji cukrów. W mleku zawarty jest dwucukier laktoza, zwany potocznie cukrem mlecznym. Spotykasz go w serwatce, z której wydobywa się go przez odparowanie w próżni. Hydroliza cukru mlekowego daje dwa cukry proste – glukozę i galaktozę. Natomiast pod wpływem enzymu zwanego laktozą, cukier mleczny ulega hydrolizie, a następnie fermentacji, przy czym powstaje kwas mlekowy. Enzym laktozę wydzielają bakterie fermentacyjne obecne stale w naszym otoczeniu. To właśnie pod ich wpływem surowe, nieprzegotowane mleko zsiada się czyli kwaśnieje. Najistotniejszą reakcją podczas zsiadania się mleka jest hydroliza cukru mlekowego, a następ-

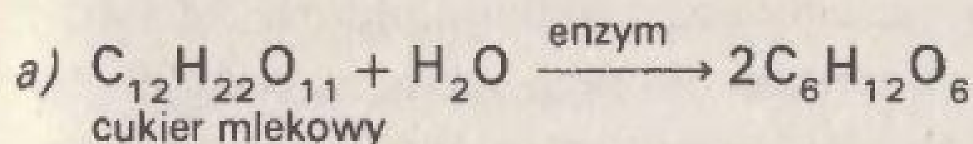
kwas mlekowy

fermentacja

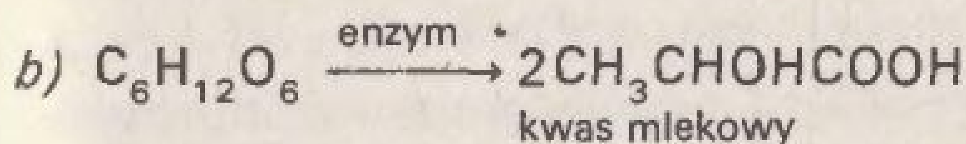
hydroliza

cukier mlekowy

nie fermentacja tak powstałych cukrów prostych na kwas mlekowy:



a) $$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{enzym}} 2C_6H_{12}O_6$$
cukier mlekowy



b) $$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{enzym}} 2CH_3CHOHCOOH$$
kwas mlekowy

Ten sam enzym, laktoza, powoduje rozkład cukrów zawartych np. w kwaszonych ogórkach czy kapuście, a więc i powstawanie kwasu mlekowego. Można więc powiedzieć, że **kwas mlekowy powstaje zawsze tam, gdzie zachodzą procesy kiszenia.**

Najodpowiedniejszym dla Ciebie preparatem zawierającym kwas mlekowy będzie serwatka z mleka, z którego otrzymano już twaróg.

Wykrywamy kwas mlekowy

Na to, aby móc wykonać doświadczenie z identyfikacją kwasu mlekowego, musisz postarać się o dobry surowiec, czyli odpowiedniej jakości serwatkę. Robisz zdziwioną minę? – A jednak tak, serwatka serwatce nie równa. Najlepszej jakości zsiadłe mleko otrzymasz wtedy, gdy nieprzegotowane mleko przetrzymasz $2 \div 3$ dni w temperaturze $15 \div 20°C$ i to przy swobodnym dostępie powietrza. W tych to warunkach najaktywniej działają bakterie fermentacji mlekowej i w wyniku ich działalności powstaje kwas mlekowy.

Przez dodanie do surowego mleka innych specjalnych szczepów bakterii, w wyniku fermentacji otrzymuje się kefir

lub jogurt. (Pastylki zawierające takie właśnie bakterie są w niektórych sklepach serowarskich.) Jeżeli natomiast mleko zamkniesz szczelnie i przetrzymasz w temperaturze 34 ÷ 40°C (np. na grzejniku), wówczas do akcji wkroczą bakterie fermentacji masłowej. Wtedy to, zamiast mlekowego otrzymasz, bardzo niemile pachnący, kwas masłowy.

Piszę o tym, aby Ciebie, miłośnika eksperymentu ostrzec przed „przyspieszaniem" fermentacji. A więc powtarzam: warunkiem powstania kwasu mlekowego jest temperatura 15 ÷ 20 i dobry dostęp powietrza. Ponieważ jednak mleko sprzedawane w butelkach i woreczkach foliowych jest pasteryzowane (czyli wyjaławiane z bakterii, które giną przy ogrzaniu do 50°C), aby zapoczątkować proces fermentacji dodaj do mleka odrobinę kwaśnej śmietany.

Gdy po 2 ÷ 3 dniach mleko się już dobrze zsiądzie, ogrzej je powoli, a gdy powstanie twaróg, odcedź go przez gęste sito lub tkaninę. Zebraną serwatkę przefiltruj przez sączek z bibuły i powoli odparuj z niej co najmniej połowę wody. W ten sposób otrzymasz wodny roztwór zawierający około 3% kwasu mlekowego. Ale serwatka z dobrze skwaśniałego mleka nie jest wcale jedynym surowcem zawierającym kwas mlekowy.

Jak już wspomniałem, kwas mlekowy powstaje również podczas kiszenia ogórków i kapusty. Stąd też Twoimi surowcami do wykrywania kwasu mlekowego może być również sok z kiszonych ogórków jak też sok z kiszonej kapusty. Soki te musisz starannie przesączyć i zatężyć przez bardzo powolne odparowanie co najmniej połowy wody.

Na szczęście kwas mlekowy w zwykłych warunkach nie jest lotny z parą wodną, dlatego jego bardzo rozcieńczone roz-

twory jak serwatkę czy soki z kiszonek możesz łatwo zatężyć przez powolne odparowanie wody.

W tym miejscu chcę Ci jeszcze dodać, że kwas mlekowy powstaje również w cieście podczas jego rośnięcia. Szczególnie duże ilości tego kwasu znajdują się w tzw. zaczynie, dodawanym do ciasta na pieczywo razowe, jak też i w płynie zwanym białym barszczem lub żurkiem, służącym do przyrządzania doskonałych zup o tych samych nazwach.

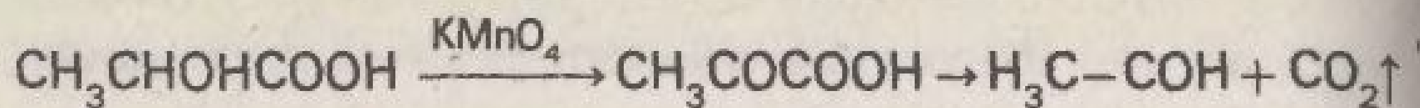
A teraz, mając już odpowiednie surowce, możesz przystąpić do identyfikacji kwasu mlekowego.

W tym celu sporządź 1% wodny roztwór fenolu. Do 25 cm^3 takiego roztworu dodaj 3÷4 krople 10% wodnego roztworu **chlorku żelaza (III) $FeCl_3$**. Po wymieszaniu roztwór taki zabarwi się na liliowo. Teraz dodaj 5 cm^3 Twojej serwatki. Łatwo zauważysz, że poprzednio liliowy roztwór po wlaniu serwatki przybierze barwę żółtą.

A oto druga metoda. Do 10 cm^3 serwatki dodaj 3 cm^3 stężonego **kwasu siarkowego H_2SO_4** i 1 cm^3 1% wodnego roztworu **nadmanganianu potasu $KMnO_4$**.

Mieszanina odbarwi się, po czym zacznie się wydzielać aldehyd octowy, który da się łatwo wykryć z powodu swego specyficznego zapachu.

Zupełnie takie same reakcje zaobserwujesz, używając zamiast serwatki sok z kiszonych ogórków czy sok z kiszonej kapusty. Nic dziwnego, każdy z tych produktów zawiera przecież kwas mlekowy. W przeprowadzonej reakcji serwatki z nadmanganianem potasu zaszło utlenienie kwasu mlekowego do kwasu pirogronowego. Następnie kwas ten uległ dekarboksylacji (rozkład z wydzieleniem CO_2) i powstał aldehyd octowy:



$$CH_3CHOHCOOH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3COCOOH \rightarrow H_3C{-}COH + CO_2\uparrow$$

Przemianę kwasu mlekowego w aldehyd octowy możesz wykonać jeszcze inaczej.

W tym celu do 2 cm^3 dobrze sklarowanej serwatki bądź też soku z kiszonek dodaj 5 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Całość mieszaj i ogrzewaj 2÷3 minut na łaźni wodnej. Następnie roztwór oziębi i dodaj 3÷4 krople alkoholowego roztworu gwajakolu (2 cm^3 syropu od kaszlu o nazwie Gwajazyl).

Powstaje natychmiast różowe lub czerwone zabarwienie wywołane obecnością aldehydu octowego. A teraz inna próba.

Do 10 cm^3 serwatki lub soku z kiszonek wsypujesz odrobinę pyłu cynkowego i całość gotujesz przez parę minut. Następnie po ostudzeniu do roztworu zanurz niczym nie zaimpregnowany kawałeczek drewna. Drewno natychmiast przybiera barwę czerwoną.

Z kolei kwas mlekowy w postaci serwatki czy soku z kiszonek potraktowany roztworem jodu i wodorotlenku potasu, daje charakterystyczny żółty osad jodoformu. Aby przeprowadzić tego rodzaju reakcję, musisz przygotować odpowiedni roztwór jodu.

W 3 cm^3 destylowanej wody rozpuść, proszę, 2 g **jodku potasu KI**, po czym dodaj 1 g **jodu I_2** i całość rozcieńcz do objętości 10 cm^3. Aby wykonać teraz próbę, do 5 cm^3 serwatki lub soku z ogórków czy soku z kwaszonej kapusty, dodaj 1 cm^3 30% roztworu KOH, 0,5 cm^3 roztworu jodu w jodku potasu i całość ogrzej przez 3÷4 minuty. Następnie roztwór rozcieńcz 1:1 wodą i ostudź. Zacznie się wtedy wytwarzać drobniutki jasnożółty osad jodoformu.

A oto następna i do tego bardzo prosta reakcja. Do badanego roztworu dodaj parę kropel 0,5% wodnego roztworu **chlorku żelaza (III) $FeCl_3$.**

Jeżeli badany roztwór zawiera kwas mlekowy, pojawia się natychmiast zielonkawożółte zabarwienie.

Niestety jest ono nietrwałe. Dlatego też jeśli w podanym roztworze pragniesz w sposób pewny wykryć kwas mlekowy, to do 5 cm^3 roztworu dodaj 1 cm^3 rozcieńczonego roztworu **chlorku żelaza (III) $FeCl_3$.** Po wystąpieniu charakterystycznego zielonawożółtego zabarwienia całość zalkalizuj **sodą Na_2CO_3**, po czym dodaj parę kropli kwasu octowego, aż do uzyskania odczynu kwaśnego. Roztwór przenieś do parowniczki i ustaw ją na łaźni wodnej.

W miarę odparowywania wody w parowniczce powstanie stopniowo białozielonkawy osad wodorotlenków żelaza.

O naszym bohaterze w kiszonkach

Jak już wiesz, kwas mlekowy obecny jest we wszelkiego rodzaju naturalnych kiszonkach. Ten swoisty a zarazem i smaczny sposób konserwowania ogórków, kapusty i innych warzyw czy grzybów, znany jest i powszechnie stosowany już od niepamiętnych czasów. Konserwowanie tą metodą warzyw i grzybów polega na zakwaszaniu środowiska kwasem mlekowym, który tworzy się w wyniku fermentacji cukrów:



$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CHOH-COOH$$

W kiszonce powstaje 1÷1,5% kwasu mlekowego, który zwiększa kwasowość środowiska do ok. pH 4.

KWAS MLEKOWY

sok z kiszonej kapusty



sok z kiszonych ogórków



serwatka



Tak obniżone pH, przy temperaturze nie przekraczającej 10°C, gwarantuje trwałość produktów przez okres co najmniej paru miesięcy.

Ciebie, który na pewno kiedyś obserwowałeś proces zakwaszania ogórków czy kapusty, nie mówiąc już o tych kolegach, którzy się tym sami zajmują (kto jak kto, ale właśnie my, chemicy, powinniśmy w tej dziedzinie przodować), na pewno zdziwi fakt, że ani słowem nie wspomniałem o soli kuchennej czyli **chlorku sodu NaCl.** A przecież posolenie poszatkowanej kapusty, czy też osolenie wody, którą zalewamy ogórki bądź grzyby, stanowi integralną część procesu kiszenia. Tak, to racja, ale chlorek sodu czyli sól kuchenna spełnia tu zupełnie inną rolę, która nie ma nic wspólnego z fermentacją cukrów na kwas mlekowy. Nie mniej rola soli jest aż potrójna. – W pierwszym rzędzie powoduje ona puszczenie soku, czyli wyciągnięcie soków komórko-

wych, co jest istotne zwłaszcza przy kiszeniu kapusty i grzybów. Dalej sól przyspiesza dyfuzję, czyli przenikanie roztworów przez naturalne błony półprzepuszczalne, no i po trzecie – sól podnosi walory smakowe kiszonek. Inaczej mówiąc, bez dodatku soli można by teoretycznie zakwasić ogórki, ale proces kiszenia trwałby bardzo długo, a tak otrzymane ogórki na pewno nie zyskałyby opinii smacznych.

Postaraj się teraz, według moich wskazówek, możliwie prostym sposobem oznaczyć ilościowo zawartość kwasu mlekowego w soku kiszonej kapusty lub, kto woli, kwaszonej kapusty, jak też i w soku ogórkowym.

W tym celu pobierzesz pipetą dokładnie 10 cm^3 takiego soku, wkroplisz go do kolbki stożkowej o pojemności 250 cm^3 i rozcieńczysz 50 cm^3 wody destylowanej.

Przerywasz mi: – Czy sok z kapusty jak i sok z ogórków nie powinny być uprzednio przesączone przez bibułę? – chcesz wiedzieć. – Jak najbardziej – odpowiadam.

Rozcieńczony wodą badany sok ogrzewaj bardzo powoli na siatce azbestowej aż do wrzenia, z tym, że go nie gotuj. Po ostudzeniu do temperatury pokojowej dodaj $2 \div 3$ krople 1-procentowego roztworu fenoloftaleiny. Ponieważ Twój roztwór ma odczyn kwaśny, więc po dodaniu fenoloftaleiny pozostaje nadal bezbarwny. Teraz następuje punkt kulminacyjny oznaczania. Mianowicie do badanego roztworu, z biurety, dodajesz małymi porcjami 0,1 molowy wodny roztwór NaOH. Po dodaniu małej porcji NaOH całość dokładnie wymieszaj. Każdorazowe dodawanie roztworu NaOH powoduje pojawienie się barwy czerwonej, która jednak szybko znika. Dodawanie roztworu NaOH i mieszanie prowadź tak długo, aż pojawi się trwałe, lekko różowe zabarwienie. To właśnie za-

barwienie wskaźnika fenoloftaleiny sygnalizuje Ci zakończenie procesu zobojętniania kwasu mlekowego wodorotlenkiem sodu.

Na podstawie zanotowanej ilości zużytego 0,1 molowego roztworu NaOH obliczasz teraz ze wzoru ilość zawartego w badanej próbce kwasu mlekowego:

$$x + \frac{c_{mol} \cdot V_z \cdot 90}{V_s \cdot 10}$$

gdzie:

x – ilość kwasu mlekowego w g/100 cm^3,
c_{mol} – stężenie molowe roztworu NaOH,
V_z – objętość roztworu NaOH zużytego do miareczkowania,
V – objętość badanego soku (nierozcieńczonego),
90 – masa równoważnikowa kwasu mlekowego w gramach.

No, ale bądźmy realistami. Dziwnym by było, gdyby od razu pierwsze miareczkowanie Ci się powiodło. Dlatego też musisz wykonać parę wprawek i dopiero wtedy wykonać 3 ÷ 4 oznaczenia. Za wynik ostateczny przyjmij średnią z co najmniej dwu oznaczeń i to wtedy gdy różnica nie przekracza 0,05. Jestem bardzo ciekaw, jakie wyniki uzyskasz.

Dla orientacji podaję, że sok z kapusty zawiera około 1,0%, a sok z ogórków około 0,8% kwasu mlekowego.

Kwas mlekowy z mleka

W praktyce mleczarskiej kwasowość mleka, a więc zawartość w nim kwasu mlekowego, podawana jest w stopniach umownych, tj. °*SH*. Skrót SH pochodzi od pierwszych liter

nazwisk twórców tej metody, to jest uczonych SOXHLETA i HENKLA.

Kwasowość w stopniach SH jest to konkretnie ilość centymetów sześciennych 0,25 molowego NaOH, zużyta do zmiareczkowania 100 cm^3 badanego mleka w obecności jako wskaźnika 4 cm^3 2% alkoholowego roztworu fenoloftaleiny. Ile więc w tych warunkach zużyjesz cm^3 roztworu NaOH, taka będzie kwasowość mleka w stopniach SH. Oczywiście nie musisz brać do badania aż 100 cm^3 mleka, możesz użyć 50 czy nawet 25 cm^3, ale wtedy musisz odpowiednio mniej użyć roztworu wskaźnika, zaś wynik pomnożyć przez odpowiedni współczynnik. Zobrazuje Ci to proste zestawienie.

100 cm^3	mleka	– **4 cm^3**	wskaźnika	– mnożnik	*1*
50 cm^3	„	– **2 cm^3**	„	– „	*2*
25 cm^3	„	– **1 cm^3**	„	– „	*4*

Ponadto trzeba jeszcze koniecznie zapamiętać, że **1°SH odpowiada 0,0225% kwasu mlekowego.**

No a teraz, uzbrojony w odpowiedni zapas wiadomości teoretycznych, możesz już przystąpić do oznaczeń ilościowych kwasu mlekowego w mleku. Oznaczenia radzę Ci prowadzić na próbkach mleka 50 cm^3. Do Twoich celów bierzesz mleko nieprzegotowane, świeże, które już ma co najmniej 24 godziny.

A więc do 50 cm^3 badanego mleka w kolbce stożkowej dodajesz 2 cm^3 alkoholowego roztworu wskaźnika fenoloftaleiny, po czym miareczkujesz 0,25 molowego roztworem NaOH. Podobnie jak i poprzednio, musisz małymi porcjami z biurety dodawać roztwór NaOH tak długo, aż wystąpi trwałe

mleko	5^0–6^0 SH	odkwaszone sodą
mleko	7^0 SH	dobre, swieże
mleko	8^0–10^0 SH	skwaśniałe

bladoróżowe zabarwienie. Odczytujesz wówczas z biurety ilość zużytego roztworu NaOH w centymetrach sześciennych, po czym ilość tę mnożysz przez 2. W ten sposób poznasz kwasowość mleka wyrażoną w °SH.

Dobre, świeże mleko ma ok. 7°SH. Z kolei mleko wykazujące 8÷10°SH jest już skwaśniałe i do przegotowania się nie nadaje. Jeżeli natomiast kwasowość mleka wynosi poniżej 7°SH, wtedy mamy prawo przypuszczać, że zostało ono odkwaszone sodą. Niestety w praktyce zdarza się czasem, że nieuczciwi dostawcy próbują w ten sposób ratować skwaśniałe z ich winy mleko.

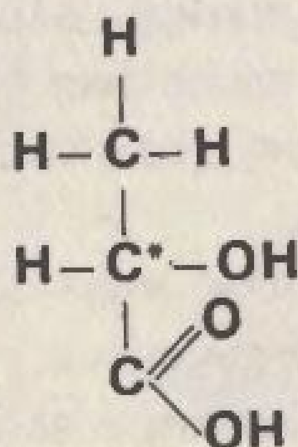
Zapamiętaj sobie, proszę, że *mleko odkwaszone sodą jest zdecydowanie niezdrowe.* Tak spreparowane mleko szybko staje się doskonałą pożywką dla wielu szkodliwych dla zdrowia bakterii i może jednocześnie wywołać, zwłaszcza u dzieci, wymioty i biegunkę. Pamiętaj więc, że soda mleka już nadkwaszonego nie tylko nie uratuje, ale uczyni je jeszcze bardziej szkodliwym. Mówięc tu przede wszystkim o mleku przemysłowym. „Domowe" ratowanie lekko nadkwaszonego mleka spożywczego natychmiast, niesie ze sobą mniejsze niebezpieczeństwo dla zdrowia.

O węglu niesymetrycznym

Od spraw spożywczo praktycznych przejdźmy teraz do jednego z zagadnień związanych z budową cząsteczki kwasu mlekowego, a – ściślej biorąc – do wynikających z tego konsekwencji.

Już od dawna, bo od ponad 100 lat, znany jest fakt tzw. *optycznej czynności związków organicznych.* Ta czynność objawia się **właściwościami skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego w lewo lub w prawo.** Błędne jednak byłoby mniemanie, że wszystkie związki organiczne są optycznie czynne. Tak nie jest. Optyczną czynność wykazują tylko niektóre związki.

Zainteresowało Cię to, więc pytasz: – No, dobrze, ale jakie to są związki? Otóż takie, w cząsteczkach których zawarty jest co najmniej jeden niesymetryczny atom węgla. Przykładem takiego związku zawierającego jeden atom węgla niesymetrycznego jest właśnie kwas mlekowy. Popatrz jeszcze raz na jego wzór strukturalny:

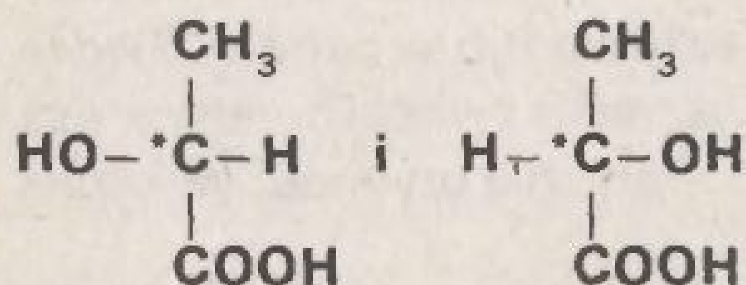


Środkowy atom węgla (oznaczony krzyżykiem) jest właśnie węglem niesymetrycznym, bo wiąże się on z czterema różnymi grupami atomów.

Przypatrz się tylko – oto każda z wartościowości atomu węgla wysycona jest inną grupą lub atomem

pierwsza – CH_3
druga – H
trzecia – OH
czwarta – COOH

Dobrze już Ci znany kwas mlekowy może więc mieć dwie następujące modyfikacje zwane **stereoizomerycznymi:**



Skład chemiczny obu tych cząsteczek kwasu mlekowego jest identyczny. Każdy atom węgla związany z jednakowymi atomami i grupami atomów, ale... . O właśnie, cała istotna różnica obu takich cząsteczek polega na **innym przestrzennym rozmieszczeniu atomów i ich grup wokół oznaczonego** krzyżykiem **asymetrycznego atomu węgla.** Strukturalną budowę przestrzenną takich dwu stereoizomerów możemy porównać do prawej i lewej rękawiczki lub też do obrazu i jego odbicia w lustrze.

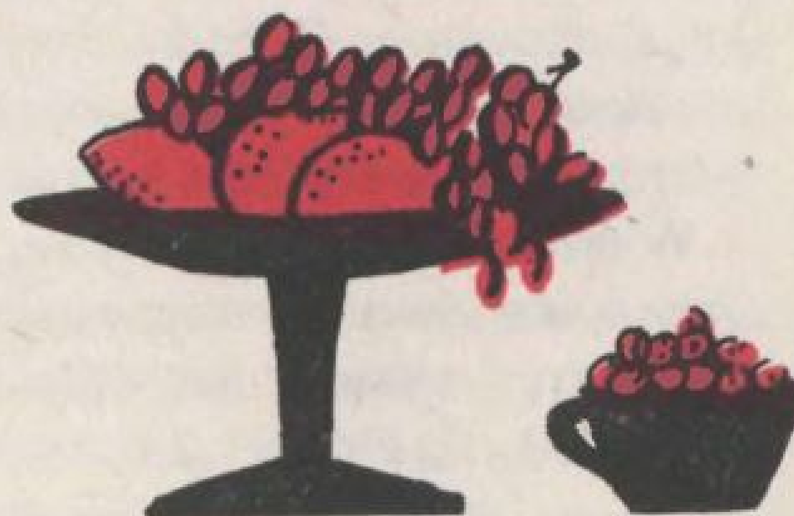
Takie dwa stereoizomery mają identyczne właściwości chemiczne i fizyczne, z wyjątkiem czynności optycznej. Mianowicie, jeden ze stereoizomerów skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego w lewo, a drugi dokładnie o taką samą ilość stopni, minut i sekund – w prawo. Dlatego też **mieszanina obu takich stereoizomerów zwana postacią recemiczną jest optycznie nieczynna**.

Otrzymany różnymi metodami syntez kwas mlekowy jest zawsze optycznie nieczynny. Po prostu ze statystyki wynika, iż podczas syntezy zachodzi jednakowe prawdopodobieństwo powstania odmiany lewo- jak i prawoskrętnej. Wyniki doświadczeń w pełni to potwierdzają. Otrzymywany laboratoryjnie kwas mlekowy ma postać recemiczną czyli jest optycznie nieczynny.

Na Twoje pytanie, czy taką postać recemiczną można rozdzielić na odmiany lewo- i prawoskrętne, odpowiadam, że tak, że nauka zna takie metody, ale jest to już – jak to się mówi – wyższa szkoła jazdy, którą tu zajmować się teraz jeszcze nie możemy. Wspomnę więc jedynie, że stosowane są do tego specjalne szczepy bakterii oraz pewne alkaloidy. Z ich pomocą można recemiczny kwas mlekowy rozdzielić na postacie optycznie czynne czyli lewo- i prawoskrętne.

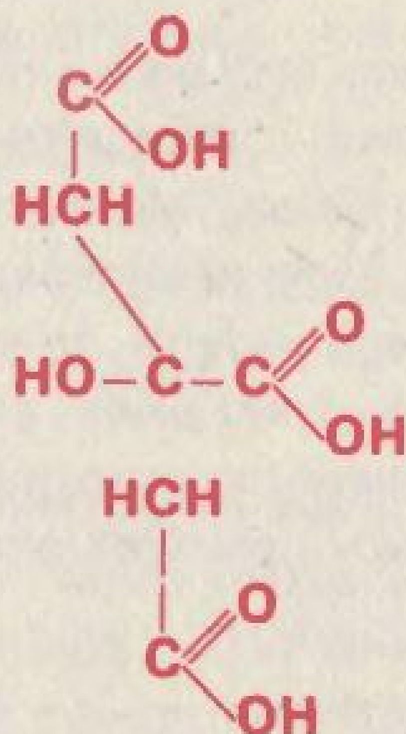
Kolej na kwas cytrynowy

Z kolei zajmiemy się bardzo popularnym w przyrodzie i w naszej kuchni kwasem cytrynowym. Związek ten występuje obficie w świecie roślinnym, a zwłaszcza w owocach. I tak na przykład duże jego ilości znajdziesz w owocach agrestu, malin, winogron, a także w soku buraczanym.



zawierają kwas cytrynowy

W liściach tytoniowych, w zależności od gatunku, jest 0,8 ÷ 6% cytrynianowej pochodnej nikotyny. Szczególnie obficie występuje kwas cytrynowy w niedojrzałych cytrynach, z których został wyosobniony i od których pochodzi jego stara zwyczajowa nazwa. A oto strukturalny wzór **kwasu cytrynowego:**



W skrócie możesz go zapisać w taki sposób:



lub sumarycznie: $\mathbf{C_6H_8O_7}$.

Jak wynika ze wzoru strukturalnego, masz tu do czynienia z hydroksykwasem wielo, bo aż trójkarboksylowym.

W przeciwieństwie do nazwy zwyczajowej, nazwy czysto chemiczne kwasu cytrynowego są trudne i długie. Oto one: **kwas hydroksytrikarballilowy** lub **2-hydroksypropanotrikarboksylowy1,2,3.**

Czysty kwas cytrynowy jest ciałem krystalicznym, bezbarwnym, topiącym się w temperaturze 153°C. Z roztworów

wodnych kwas cytrynowy krystalizuje z jedną cząsteczką wody, tworząc duże bezbarwne pryzmaty rombowe. Rozpuszcza się łatwo w wodzie i alkoholu, a trudno w eterze. Kryształy jednowodne topią się w temperaturze 70 ÷ 75°C. Ogrzewanie do temperatury 130°C daje nam kwas bezwodny topiący się, jak już wiesz, przy ogrzewaniu do 153°C.

Źródła kwasu cytrynowego

Istnieją aż 3 drogi prowadzące do kwasu cytrynowego. Są to:
- naturalne produkty roślinne,
- fermentacje,
- synteza.

Z naturalnych surowców oczywiście najważniejsze są cytryny. Sok cytryn, a zwłaszcza cytryn niedojrzałych, zawiera 6 ÷ 7% kwasu cytrynowego. – Mam cytrynę. Zrobimy doświadczenie? – upewniasz się. Oczywiście.

Z połówki cytryny wyciśnij sok. 2 cm^3 tak otrzymanego soku rozcieńcz 2 cm^3 wody i całość przesącz. Powinieneś otrzymać klarowną ciecz o barwie żółtawozielonej. Ciecz tę wlej do probówki i dodawaj po kropli 10% wody roztwór rozpuszczalnej w wodzie soli wapniowej, a więc np. $CaCl_2$ lub $Ca(NO_3)_2$. Już po dodaniu paru kropli soli wapniowej Twój roztwór w probówce zmętnieje i na dno zacznie opadać biały osad.

Osadem tym jest obojętna sól wapniowa kwasu cytrynowego czyli cytranian wapnia, jest on trudnorozpuszczalny w zimnej wodzie, za to nieźle się rozpuszcza w wodzie gorącej. Dzięki tej właściwości strącony cytranian możesz odsączyć i oczyścić przez krystalizację. Jednak rozkład cytranianu wapnia, w

celu otrzymania kwasu cytrynowego, jest trudny, bo zachodzą przy tym różne uboczne reakcje.

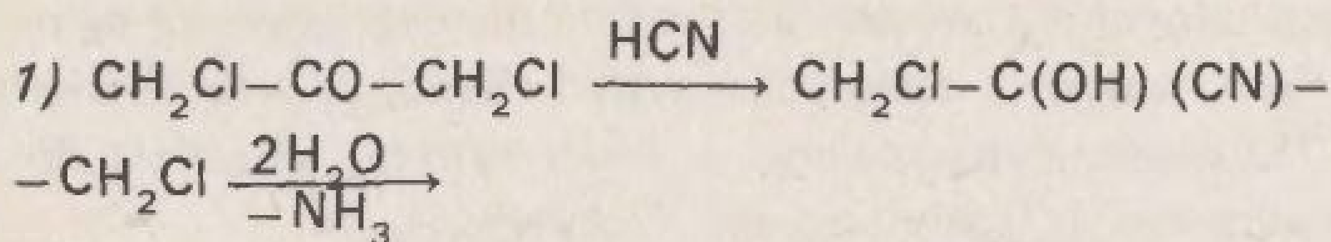
Druga metoda otrzymywania kwasu cytrynowego, to fermentacja glukozy przy udziale specjalnego enzymu:



$$\text{glukoza} \xrightarrow{\text{enzym}} \text{kwas cytrynowy}$$

Niezbędnego do fermentacji enzymu dostarczają szlachetne szczepy grzybka *citromyces pfefferianum* lub *citromyces graber*. Tą właśnie metodą produkowany jest dziś kwas cytrynowy na skalę przemysłową.

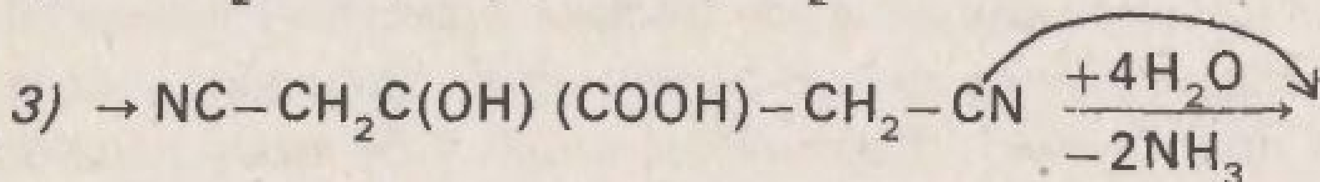
Trzecia wreszcie droga, to bezpośrednia synteza. Surowcami wyjściowymi są dwuchloroaceton oraz kwas cyjanowodorowy. Reakcja przebiega w czterech stadiach:



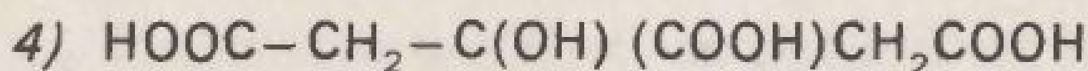
1) $CH_2Cl-CO-CH_2Cl \xrightarrow{HCN} CH_2Cl-C(OH)(CN)-$
$-CH_2Cl \xrightarrow[-NH_3]{2H_2O}$



2) $\rightarrow CH_2Cl-C(OH)(COOH)CH_2Cl \xrightarrow{2KCN}$



3) $\rightarrow NC-CH_2C(OH)(COOH)-CH_2-CN \xrightarrow[-2NH_3]{+4H_2O}$



4) $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)CH_2COOH$

A którą z tych dróg otrzymania kwasu cytrynowego zaproponujemy Tobie oraz innym miłośnikom eksperymentu?

Pierwsza droga jest pozornie prosta, lecz ma pewne poważne „ale" w postaci skomplikowanego rozkładu cytrynianu wapnia. *Drugiej* nikomu nie proponuję z uwagi na konieczność posiadania kultur odpowiednich grzybków. Tak więc

drogę trzecią, jak sam widziałeś, z uwagi na konieczność operowania kwasem cyjanowodorowym, trudno nazwać metodą odpowiednią dla amatorów.

Pozostaje Ci już tylko *droga... czwarta.* Będzie to wizyta w sklepie spożywczym, w którym w dziale galaretek i budyni w proszku, bywają w sprzedaży torebki z tzw. *kwaskiem cytrynowym.* Pomimo nieco zmienionej nazwy, jest to czysty, nadający się do spożycia i do wszystkich Twoich prac laboratoryjnych – kwas cytrynowy.

Lemoniady w proszku

Któż nie zna tych różnobarwnych proszków, które po rozpuszczeniu w wodzie dają smaczny, musujący napój? Rzadko kto jednak, pijąc taki płyn, albo też zajadając proszek lemoniadowy na sucho (są tego liczni amatorzy), zdaje sobie sprawę z tego, że zawiera on właśnie kwas cytrynowy. Czym bowiem jest *lemoniada w proszku?* Mieszaniną, w której skład wchodzą:

- kwas cytrynowy,
- kwaśny węglan sodu $NaHCO_3$,
- cukier,
- aromaty i środki barwiące.

Podstawowym składnikiem są dwa pierwsze surowce. Natomiast bez pozostałych lemoniada straciłaby tylko na smaku. Przekonaj się zresztą o tym sam.

Odważ osobno: ok. 3 g kwasu cytrynowego i 5 g kwaśnego węglanu sodu, czy tzw. sody oczyszczanej. Zmieszaj dokładnie oba składniki i odrobine takiej mieszaniny wsyp do zleweczki z zimną wodą. Rozpocznie się od razu gwałtowna

ROBIENIE LEMONIADY

7–8g kwasu cytrynowego
35–40g sody
50g cukru





przechowaj w suchym miejscu

reakcja, której towarzyszy pienienie się roztworu. Ty jako już doświadczony eksperymentator mówisz: – Jest to typowa reakcja węglanów z kwasami. Pod wpływem działania jakiegokolwiek kwasu na sodę oczyszczaną wydziela się **dwutlenek węgla CO_2.**

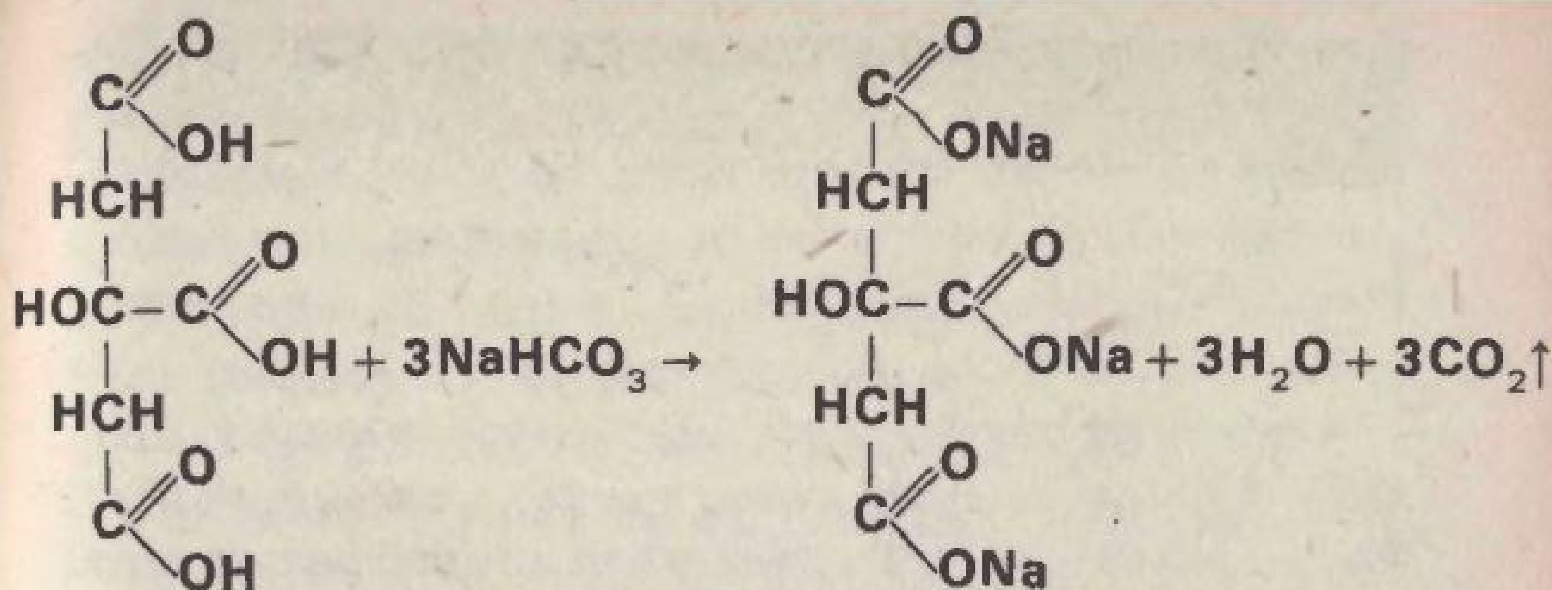
Tak, masz rację. Na przykład:



$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

To właśnie gwałtownie wywiązujący się i uchodzący CO_2 powoduje pienienie się roztworu.

Zupełnie podobna reakcja zachodzi pomiędzy sodą oczyszczaną a kwasem cytrynowym, który, jak wiesz, ma aż trzy grupy kwasowe, a oto jej zapis



Natomiast cukier i środki zapachowe lub barwiące zadnego udziału w reakcji nie biorą, a ich rola ogranicza się jedynie do nadania mieszaninie odpowiedniego smaku, zapachu i koloru. A oto przepis na własnego wyrobu lemoniadę w proszku (Porcja na około 0,5 dm³ (l) wody.):

– Drobno potłuczony cukier puder 50 g,
– " " kwas cytrynowy 7÷8 g,
– drobno przesiana soda oczyszczana 35÷40 g,

Wymienione składniki wymieszaj na sucho i wsyp do suchej butelki 0,5 dm³ (0,5 litra). (Do butelki tej możesz jeszcze wrzucić kawałeczki skórki cytrynowej lub pomarańczowej.)

Lemoniada w proszku jest tak długo trwała, jak długo nie zawilgnie. Gdy przychodzi chwila jej użycia, nalej wodę, co spowoduje znaną Ci już reakcję. **Dwutlenek węgla CO_2**, podobnie jak w wodzie sodowej, nadaje płynowi przyjemny orzeźwiający smak. Masz jakąś propozycję. Proszę, słucham.

– Czy surowcem do otrzymania kwasu cytrynowego nie mogłaby być *właśnie lemoniada w proszku? – zadajesz pytanie.*

Teoretycznie sprawa przedstawia się prosto, ponieważ masz do czynienia ze zwykłą mechaniczną mieszaniną związ-

ków. W praktyce jednak stajesz przed bardzo trudnym problemem, którym jest rozdzielenie tej mieszaniny. Oczywiście nie możesz zastosować do tego wody, bo natychmiast rozpocznie się reakcja chemiczna pomiędzy kwasem cytrynowym a kwaśnym węglanem sodu. Z drugiej strony, nie znamy metody rozdzielania na sucho takiej mieszaniny.

A gdyby tak zamiast wody użyć innego rozpuszczalnika, który nie wywoła reakcji kwasu z sodą? – podsuwasz myśl. Pomysł jest świetny, tylko rzecz w tym, aby dobrać taką ciecz, która w całej tej mieszaninie rozpuści Ci tylko kwas cytrynowy. Jak podałem już w *danych personalnych,* kwas cytrynowy rozpuszcza się w alkoholu etylowym. Jeden rzut oka do tablic fizykochemicznych i już wiesz, że ani soda oczyszczana, ani cukier w alkoholu etylowym się nie rozpuszcza. Stąd propozycja, 'by suchą lemoniadę wsypać do alkoholu etylowego, całość długo i starannie wymieszać, po czym całość odstawić, aby osad opadł na dno. Następnie zlejesz klarowny płyn, przesączysz go przez bibułę, po czym oddestylujesz bądź też odparujesz alkohol. W rezultacie w naczyniu pozostanie Ci tylko kwas cytrynowy zanieczyszczony nieco środkami zapachowymi, bądź barwiącymi, ponieważ są one też rozpuszczalne w alkoholu etylowym. A więc masz jeszcze jedno źródło kwasu cytrynowego!

Reakcje kwasu cytrynowego

Zapoznasz się teraz z kilkoma typowymi reakcjami kwasu cytrynowego, ponieważ ich znajomość ułatwi Ci w przyszłości wykrywanie i identyfikację tego związku. Do doświadczeń,

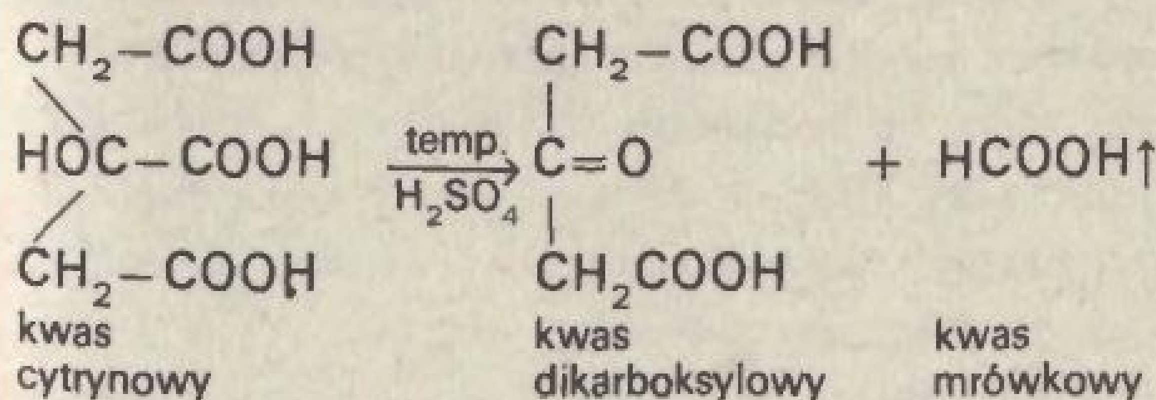
jakie za chwilę przeprowadzisz, możesz użyć kupiony w sklepie kwasek cytrynowy lub też kwas cytrynowy wyosobniony z lemoniady w proszku.

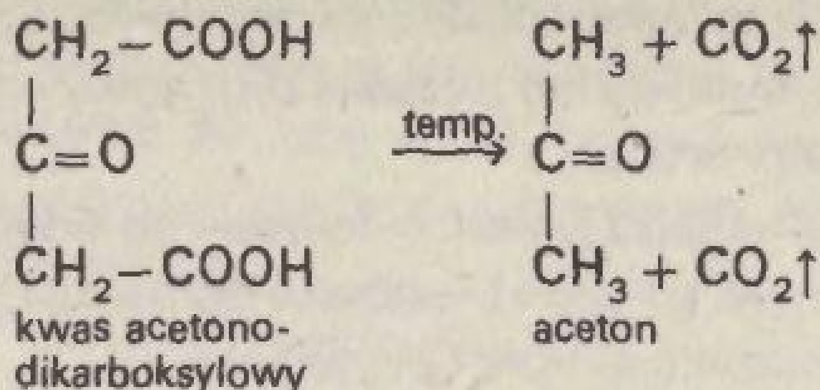
Około 1 g suchego kwasu cytrynowego wsyp do czystej i suchej probówki, po czym probówkę ogrzewaj małym płomykiem, gazowym lub lampki spirytusowej.

Z łatwością zauważysz, że pod wpływem ogrzewania bezbarwne kryształki stopią się, a przy dalszym ogrzewaniu z tak powstałej cieczy poczyna uchodzić jasny dym o przykrym zapachu.

Reakcję tę warto zapamiętać, bo w tych samych warunkach bardzo podobny do kwasu cytrynowego, kwas winowy też się topi, ale ogrzewany dalej wydziela charakterystyczny miły zapach karmelu.

Teraz do czystej i suchej probówki wsyp około 0,5 g kwasu cytrynowego, dodaj 1 cm^3 rozcieńczonego 5% **kwasu siarkowego H_2SO_4** i rozpocznij powolne ogrzewanie. Po ogrzaniu do temperatury ok. 80 C kwas cytrynowy rozkłada się z wydzielaniem kwasu mrówkowego, przy czym powstaje kwas acetonodikarboksylowy. Kwas ten jest nietrwały i szybko ulega rozkładowi na dwutlenek węgla i aceton. Reakcje zachodzące w probówce możesz więc przedstawić sumarycznie w sposób następujący:





Reakcja pierwsza, to jest wydzielanie kwasu mrówkowego, jest charakterystyczna dla wszystkich hydroksykwasów, a więc nie tylko dla kwasu cytrynowego. Taką samą reakcję daje też znany Ci już kwas mlekowy lub winowy. Natomiast dalszy rozkład pod wpływem ogrzewania z H_2SO_4 prowadzący do powstawania acetonu i dwutlenku węgla, jest charakterystyczny tylko dla kwasu cytrynowego.

Opisaną reakcję ogrzewania z kwasem siarkowym możesz wykonać biorąc jako próbkę 1 cm^3 soku cytrynowego. W soku tym, oprócz kwasu cytrynowego, znajdzie się również i kwas winowy.

Wykrywanie kwasu cytrynowego

Do reakcji, którą za chwilę przeprowadzisz, używać będziesz wodne roztwory kwasu cytrynowego. W tym celu w 50 cm^3 wody rozpuść około 20 g kwasu cytrynowego. Tak otrzymany roztwór zwać będziemy roztworem badanym.

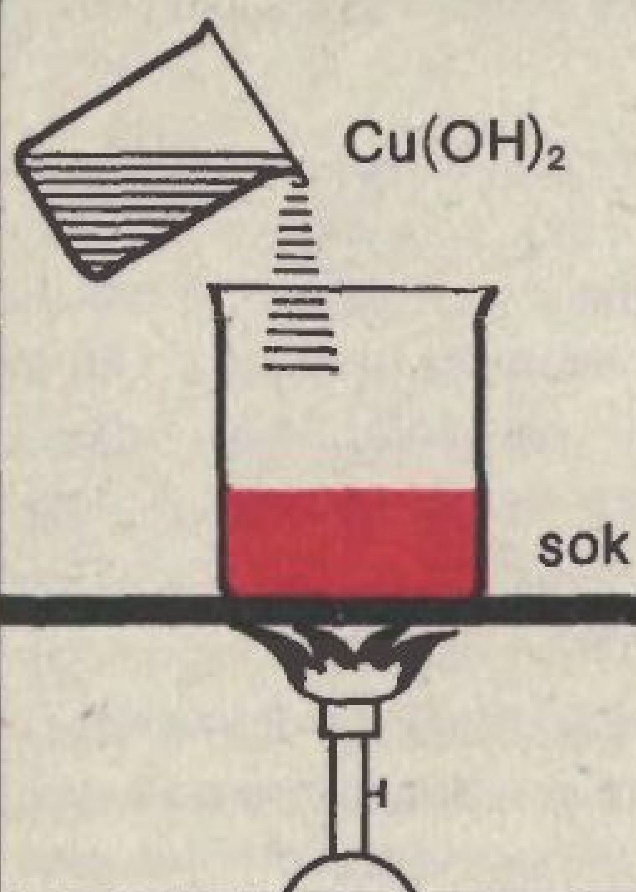
– Do 1 cm^3 roztworu badanego dodawaj $6 \div 8$ cm^3 **wody wapiennej** czyli **$Ca(OH)_2$**, aż do wystąpienia odczynu alkalicznego. Po ogrzaniu całości do wrzenia i ostudzeniu wytrąci się biały osad. Będzie nim cytrynian wapnia. – Do 3 cm^3 roztworu badanego dodaj $3 \div 5$ kropli *odczynnika Denigesa*.

(W celu sporządzenia odczynnika Denigesa 1 g tlenku rtęci rozpuszczasz w mieszaninie 4 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i 20 cm^3 wody).

Po dodaniu 3÷5 kropli odczynnika Denigesa całość wymieszaj, powoli ogrzewaj do wrzenia i dodaj 2÷3 krople rozcieńczonego roztworu nadmanganianu potasu. Strąci się ciemny osad tlenku MnO_2, który usuwasz dodając po kropli wodę utlenioną. Gdy usunięty zostanie MnO_2, strąci się biały kłaczkowaty osad, stanowiący kompleksowy związek rtęci i kwasu cytrynowego. (Przy innej okazji przekonasz się, że taką samą reakcję daje i kwas jabłkowy.)

– Do 3 cm^3 badanego roztworu dodajesz 3÷5 kropel rozcieńczonego roztworu nadmanganianu potasu, po czym probówkę wstaw do zlewki z wodą o temperaturze 30°C. Mieszanina w probówce przybiera barwę malinową. Następnie dodajesz 5 cm^3 10% kwasu siarkowego i wreszcie dodajesz po kropli szczawian amonu, aż do całkowitego odbarwienia roztworu. Do tak odbarwionego roztworu dodajesz parę kropli wody bromowej lub roztworu bromu w bromku potasu. Zawartość probówki zmętnieje i jednocześnie poczujesz bardzo ostry niemiły zapach.

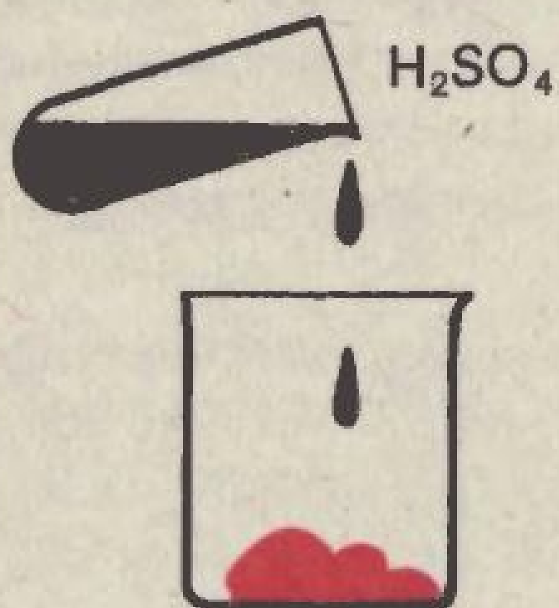
– 2÷3 krople roztworu badanego odparuj ostrożnie w małym tygielku, a powstały osad zadaj 5 kroplami chlorku tionylu. Teraz tygielek lekko ogrzewaj w celu odpędzenia nadmiaru odczynnika. Następnie dodaj 8 kropli stężonego amoniaku i całość ostrożnie gotuj tak długo, aż w tygielku pozostanie około 3 kropel cieczy. Po ostygnięciu do tygielka dodaj 6 kropel stężonego kwasu siarkowego i tygielek ogrzewaj, aż do pojawienia się białych dymów SO_2. Gdy to nastąpi, tygielek



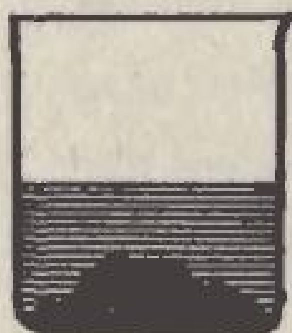
osad : cytrynian wapnia



odsącz



osad $CaSO_4$ i roztwór kwasu cytrynowego



ostudź i zawartość przelej do probówki, zalkalizuj roztworem amoniaku i oglądaj w świetle lampy kwarcowej.

Cała probówka z cieczą aż się jarzy mocną niebieską fluorescencją. Opisana właśnie próba jest długotrwała i niezmiernie żmudna, ale za to jest bardzo czuła, bo pozwala wykryć już 1 mg kwasu cytrynowego w 50 dm^3 wody, to jest roztwór o rozcieńczeniu 1:50 000.

– Do 1 cm^3 roztworu badanego dodajesz mieszaninę 2 cm^3 kwasu siarkowego i 2 cm^3 bezwodnika kwasu octowego. Probówkę z taką mieszaniną wstawiasz do zlewki z wodą o temperaturze 95°C i ogrzewasz ją w niej przez około 10 minut. Następnie całość rozcieńcz wodą 1:5, roztwór alkalizujesz stężonym amoniakiem i dodajesz 2÷3 małe kryształki nitroprusydku sodu. Natychmiast powstaje czerwone zabarwienie, które po zakwaszeniu roztworu kwasem octowym przechodzi w fioletowe.

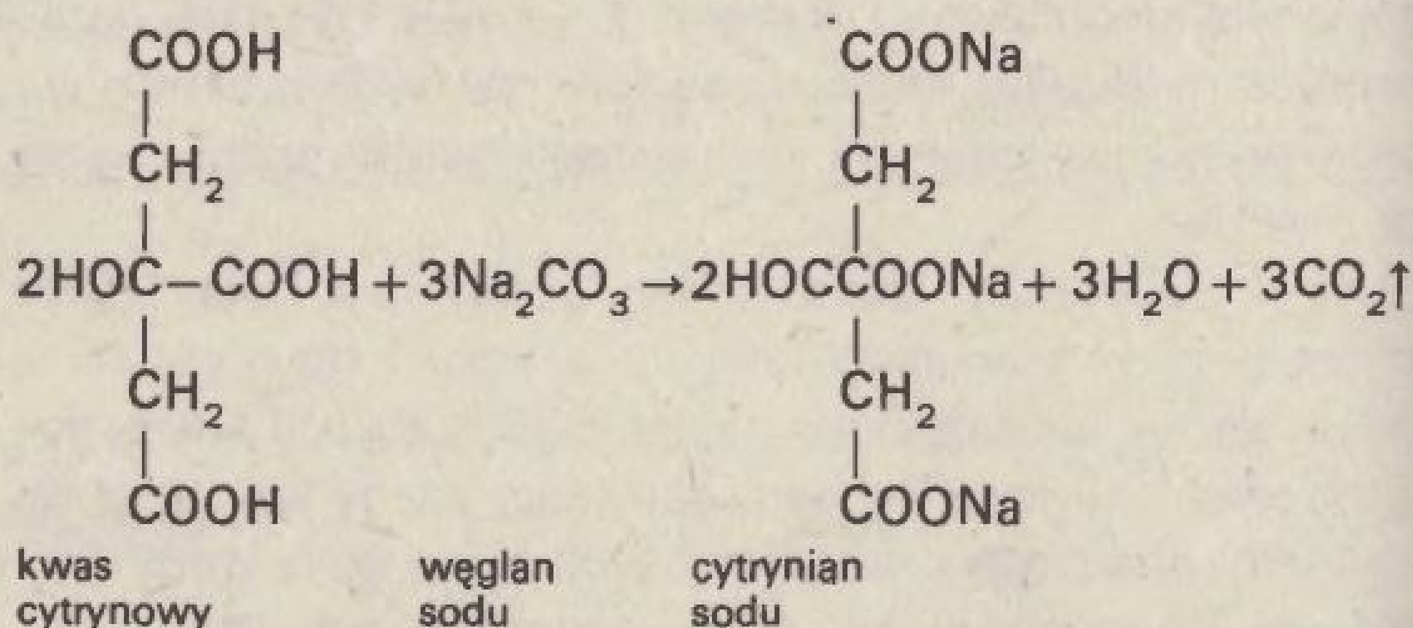
Na zakończenie jeszcze jedna praktyczna rada. Jeżeli chcesz wykryć kwas cytrynowy np. w sokach owocowych, a więc agrestowym czy cytrynowym, czyli w sokach zawierających również i inne kwasy organiczne, wtedy najlepiej jest zastosować wstępne strącanie osadu za pomocą wody wapiennej. Po zagotowaniu i odsączeniu osad cytrynianu wapnia rozkładasz na zimno rozcieńczonym kwasem siarkowym. Powstaje wtedy nierozpuszczalny osad siarczanu wapnia oraz roztwór kwasu cytrynowego. Dopiero z tak wyosobnionym kwasem cytrynowym wykonujesz jedną z wyżej podanych prób identyfikacyjnych.

Parę wiadomości o cytrynianach

Zapoznasz się teraz z otrzymywaniem cytrynianów, to jest soli kwasu cytrynowego. Niektóre z nich, jak cytrynian żelazowoamonowy, niezbędne są w procesach reprodukcji fotochemicznej, inne jak np. cytrynian sodu, służy do sporządzania roztworów buforowych.

Chcesz się dowiedzieć: – Co to są te roztwory buforowe? Chwilę cierpliwości, obszerniej o nich pomówimy za chwilę.

Zacznę od **cytrynianu sodu.** Związek ten najłatwiej jest otrzymać zobojętniając kwas cytrynowy węglanem sodu. A oto zapis zachodzącej reakcji:



W 50 cm³ wody rozpuść 21 g kwasu cytrynowego. Roztwór przelej do parowniczki stojącej na łaźni wodnej i małymi porcjami dodawaj stale mieszając 43 g krystalicznego węglanu sodu. Uprzedzam, że ciecz będzie się silnie pienić na skutek wydzielania CO_2. Odczyn powinien być lekko alkaliczny.

Otrzymany roztwór przesącz na gorąco, zagęść przez odparowanie na łaźni wodnej do połowy pierwotnej objętości, po czym dodaj 125 cm³ alkoholu etylowego. Dodanie alkoholu

spowoduje wytrącenie się cytrynianu sodu. Aby osad ten był krystaliczny, pocieraj ścianki parowniczki bagietką szklaną. Kryształy odsącz, przemyj alkoholem etylowym i wysusz na bibule. Twoja wydajność powinna wynosić około 35 g.

Świeżo przez Ciebie otrzymany cytrynian sodu tworzy bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 150°C; rozpuszczalne są one dobrze w wodzie i prawie nierozpuszczalne w alkoholu etylowym. Warto, żebyś zapamiętał, że cytrynian sodu jest bardzo ważnym odczynnikiem w analityce medycznej. Służy m. in. do konserwacji krwi, jak też jest stosowany przy badaniu krwi na tzw. *odczyn Biernackiego,* czyli ustalanie czasu opadania czerwonych krwinek.

Cytrynian żelazowoamonowy to związek stosowany przy reprodukcjach w bardzo specjalnej technice fotograficznej, a mianowicie w cyjanotypii negatywowej. Dlatego też podaję tylko opis skrócony, a jeżeli zainteresuje Cię bliżej ten temat, to odsyłam Cię do innej książeczki z serii „Chemia dla Ciebie" pt. *Fotochemia domowa.*

Sporządź 100 cm³ 10% roztworu **chlorku żelaza (III)** **$FeCl_3$**. Do roztworu tego dodaj rozcieńczony amoniak, co powoduje strącanie się **wodorotlenku żelaza (III)** **$Fe(OH)_3$**. Zebrany osad $Fe(OH)_3$ rozpuść w roztworze otrzymanym z 36 g kwasu cytrynowego i 140 cm³ wody i całość ogrzewaj do 50°C. Płyn przesącz, dodaj 18 g kwasu cytrynowego i zalkalizuj stężonym amoniakiem. W tym momencie zwracam Twoją uwagę, abyś unikał nadmiaru amoniaku.

Powstały roztwór osączysz i w celu zagęszczenia ogrzewasz na łaźni wodnej do temperatury 50°C. Wreszcie otrzymany syrop wylewasz na szkło i suszysz w temperaturze 30 ÷ 40°C. Cytrynian żelazowoamonowy jest to, w zależności

od stopnia czystości, zielony czysty lub brunatny zanieczyszczony proszek. Rozpuszcza się dobrze w wodzie, natomiast jest nierozpuszczalny w alkoholu. Rozkłada się przy ogrzaniu powyżej 50°C. Odznacza się on ciekawymi właściwościami fotochemicznymi i dlatego ma szerokie zastosowanie w technice reprodukcyjnej.

Roztwory buforowe

Kwas cytrynowy oraz jego sole jak np. cytrynian sodu, są surowcami do sporządzania ważnych w procesach fizykochemicznych roztworów buforowych. **Roztwory buforowe odznaczają się specyficzną właściwością utrzymywania stałej kwasowości czyli stałego pH.** Jak wiesz już dawno, pH roztworów kwasów i zasad bardzo silnie zmienia się wraz z ich rozcieńczeniem. Podobnie pH roztworów ulega zmianom pod wpływem dodawania nawet małych ilości kwasów i zasad. Natomiast roztwory buforowe są niewrażliwe na rozcieńczania oraz dodawanie zasad czy kwasów i stale utrzymują sobie właściwe pH. Ogólnie biorąc, **buforami są mieszaniny słabych zasad i sole tych zasad z mocnymi kwasami oraz odwrotnie, słabych kwasów i sole tych kwasów z mocnymi zasadami.**

Twój obecny bohater, kwas cytrynowy, należy do kwasów słabych. Z mocnymi zasadami tworzy on sole, np. cytrynian sodu. Właśnie mieszaniny kwasu cytrynowego z cytrynianem sodu dają świetne bufory, pewnie i trwale utrzymujące stałe, niezmienne pH. Aby wykonać takie bufory musisz sporządzić dwa roztwory:







Roztwór A: 21,01 g kwasu cytrynowego jednowodnego rozpuszczasz w 1000 cm^3 wody destylowanej.
Roztwór B: 29,44 g cytrynianu sodu rozpuszczasz w 1000 cm^3 wody destylowanej.

Teraz, w zależności od wzajemnej proporcji obu tych roztworów, otrzymujesz bufory o rozmaitym pH:

Bufor o **pH 3** – 46,5 cm^3	*roztworu*	*A* + 3,5	cm^3	*roztworu*	*B*
„ o **pH 4** – 33,0 cm^3	„	*A* + 17	„	„	*B*
„ o **pH 5** – 20,5 cm^3	„	*A* + 29,5	„	„	*B*
„ o **pH 6** – 9,5 cm^3	„	*A* + 40,5	„	„	*B*

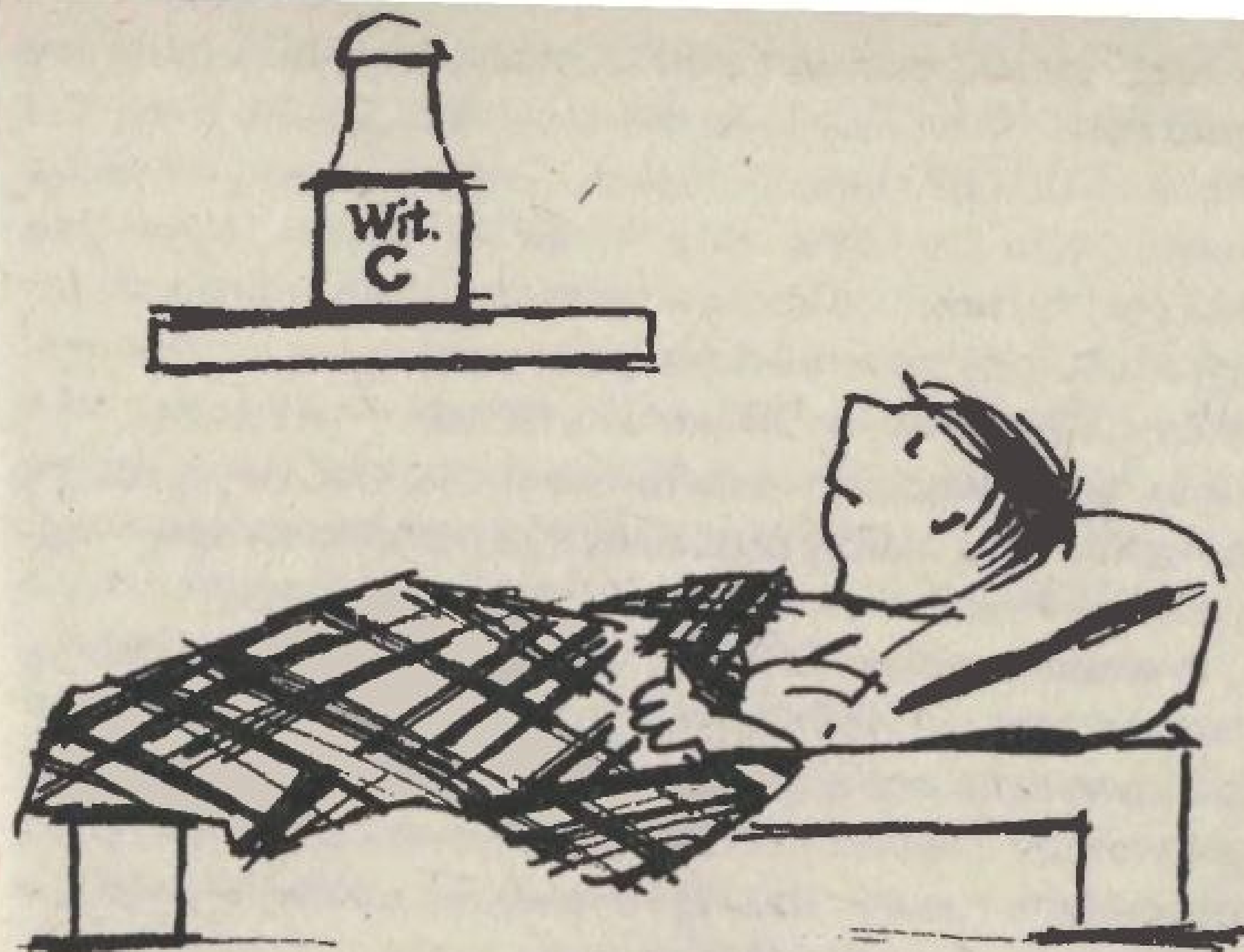
Po zmieszaniu odpowiedniej ilości *roztworu A* z *roztworem B*

całość rozcieńczasz wodą do objętości 100 cm³ i bufor jest gotowy.

Bufory są stosowane w tych wszystkich pracach, w których zachodzi konieczność utrzymywania niezmiennego pH, jak np. przy hodowli bakterii, w takich procesach chemicznych jak utlenianie czy redukcja.

Zresztą możesz sam się łatwo przekonać o skuteczności działania takiego roztworu buforowego. Wykonaj więc np. bufor o pH 4 i sprawdź jego odczyn za pomocą uniwersalnego papierka wskaźnikowego, wykonanego wg wskazówek podanych w rozdziale 3.

A teraz do 100 cm³ swojego roztworu dodaj 1 cm³ mocnego kwasu np. **solnego HCl,** całość dokładnie wymieszaj i skontroluj papierkiem odczyn. Pomimo dodania 1 cm³ mocnego kwasu, pH roztworu ani drgnie i wynosi nadal 4. Podobnie dodanie nawet 2 cm³ stężonego wodorotlenku np. NaOH lub KOH, też nie zmieni pH. A przecież dodanie mocnego wodorotlenku powinno roztwór zneutralizować, czyli podnieść pH. Nawet i podwójne rozcieńczenie Twego roztworu buforowego nie wpłynie na zmianę jego pH. Przekonaj się o tym, a później całą sprawę dobrze zapamiętaj, co przyjdzie Ci łatwo po przeprowadzeniu doświadczeń.



5. PARĘ SŁÓW O WITAMINIE C

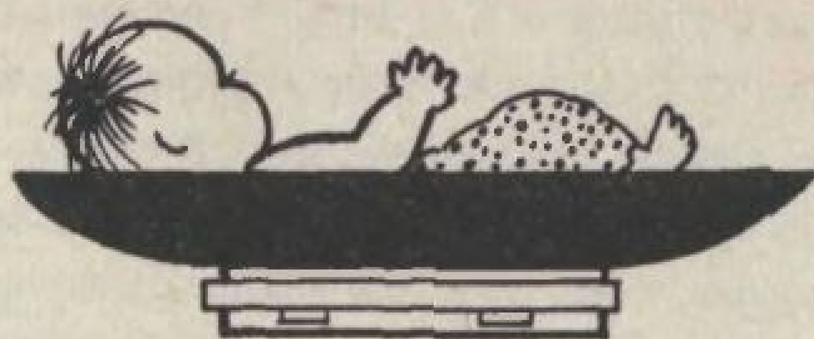
Słowo witamina jest dziś oczywiście powszechnie znane, chociaż nie wszyscy wiedzą, że nazwę witamina wprowadził do naszego słownictwa Polak, Kazimierz FUNK w roku **1913.** Wiemy, że przy różnych chorobach i stanach wycieńczenia, a zwłaszcza gdy mamy już za sobą kurację antybiotykami, kupujemy witaminy w aptece i przyjmujemy ich spore ilości. Gdybym jednak zadał Ci pytanie, czym są witaminy z chemicznego punktu widzenia, albo jaką rolę spełniają w naszym organizmie, wówczas prawdopodobnie zapadłoby pomiędzy nami żenujące milczenie.

Aby zapełnić tę lukę i zlikwidować przynajmniej niektóre białe połacie na mapie Twoich wiadomości, zajmiemy się dziś wpólnie jedną z najważniejszych witamin, a mianowicie tak popularną w świecie warzyw i owoców, a **odkrytą w roku 1932 witaminą C.** Zacznę od przypomnienia, że do prawidłowego funkcjonowania naszego organizmu, oprócz podstawowych składników pokarmowych takich jak białko, tłuszcze, węglowodany i sole mineralne, konieczne są jeszcze specyficzne regulatory przemiany materii, które zwiemy właśnie witaminami.

Z wielkiej rodziny witamin wybrałem związek doskonale rozpuszczalny w wodzie, którego brak wywołuje znaną chorobę podróżników, a zwłaszcza polarników – szkorbut. Długotrwały brak witaminy C, bo o nią właśnie chodzi, powoduje ropne stany zapalne dziąseł, wypadanie zębów, wysypkę, a następnie owrzodzenie całego ciała.

Średnie dzienne **zapotrzebowanie człowieka na witaminę C wynosi około** *1 mg na 1 kg masy ciała,* czyli licząc

Masa 8 kg – 8 mg wit. C na dobę





średnio około 70 mg na dobę. W odróżnieniu od innych witamin np. grupy B, która jest syntezowana przez mikroflorę jelit, witamina C musi być ludzkiemu organizmowi dostarczana z zewnątrz i to w sposób bardzo regularny.

Podam Ci przykłady produktów, których spożywanie na surowo doprowadza do naszego organizmu nowe porcje witaminy C. Są to: surowe mleko, zielone części roślin, cebula, rzodkiew, cytryny, pomarańcze, grejpfruty, papryka, borówki, owoce dzikiej róży. A oto ile konkretnie witaminy C zawierają różne nasze rośiny spożywcze, licząc na 100 gram produktu:

owoc dzikiej róży	– 200 do 1000 mg
czarne porzeczki	– 100 do 200 mg
truskawki	– 40 do 70 mg
cytryny	– 40 do 50 mg
pomarańcze	– 35 do 40 mg
szpinak	– 60 do 80 mg
kapusta	– 30 do 40 mg
ziemniaki	– 10 do 15 mg

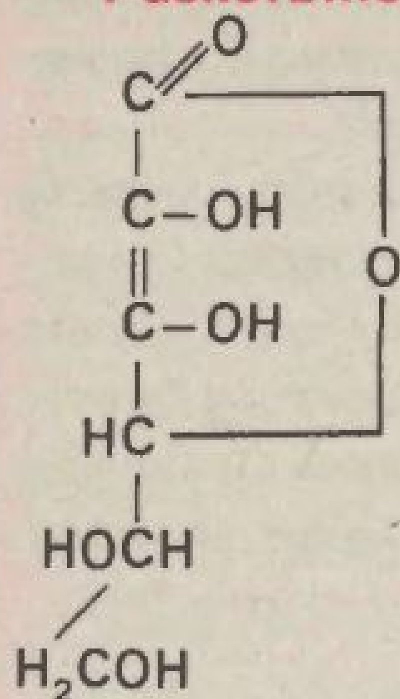
Obróbka termiczna produktów, która często powoduje zwiększenie przyswajalności składników pokarmowych, wpływa ujemnie na zawartość witamin, np. straty witaminy C wynoszą ok. $30 \div 35\%$.

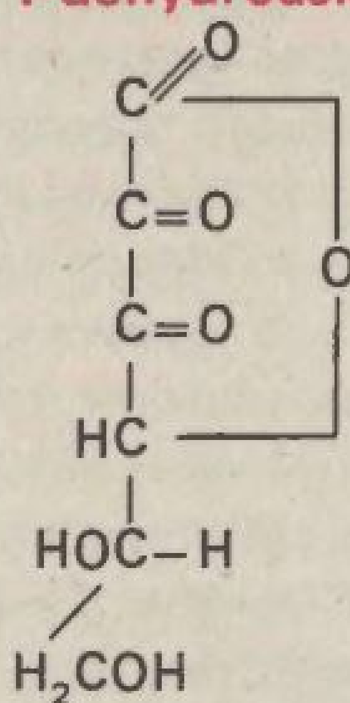
Coś niecoś o naturze chemicznej

Jak na chemików przystało, musimy teraz parę słów poświęcić chemicznej budowie witaminy C.

Podstawowymi jej składnikami są pochodne kwasu askorbinowego, a mianowicie:

a) **kwas l-askorbinowy** i *b)* **kwas l-dehydroaskorbinowy**





Jedynie postać *a)*, czyli kwas l-askorbinowy, wykazuje charakter kwasowy dzięki temu, że pomiędzy drugim i trzecim atomem węgla występuje wiązanie podwójne, a tym samym atomy wodoru grup hydroksylowych mogą przechodzić w stan jonowy.

Łatwość, z jaką kwas askorbinowy ulega utlenianiu sprawia, że witamina C jest najmniej stabilna ze wszystkich znanych witamin. Mianowicie zabójczo na witaminę C wpływa podwyższona temperatura przy jednoczesnym dobrym dostępie powietrza. Dlatego też nie łudźmy się – konfitury, dżemy, powidła, kompoty, nawet wykonane z takich owoców jak czarne porzeczki, truskawki czy dzika róża niestety nie będą zawierały aktywnej witaminy C.

Niestety podczas smażenia, duszenia czy gotowania witamina C ulega utlenieniu, a nawet i rozkładowi. Dlatego też powinno się jeść możliwie jak najwięcej surówek oraz prze-

tworów otrzymywanych poprzez ucieranie na zimę owoców z cukrem w stosunku 1:1. Zachodzi tu pytanie, co począć z ziemniakami, ponieważ są one na surowo niejadalne. Tak, to racja, ale natura tak mądrze urządziła, że zawarta w ziemniakach skrobia działa podczas gotowania stabilizująco na kwas askorbinowy. Podobnie jeśli chcesz uchronić witaminę C, np. w szpinaku czy marchwi, to do ich gotowania musisz dodać odrobinę mąki. Zawarta w niej skrobia podziała na kwas askorbinowy jak stabilizator. Również używanie pokrywek przy gotowaniu jarzyny zmniejsza możliwość dostępu następnych porcji tlenu do produktów, a tym samym bronimy witaminę C przed rozkładem.

Warto też jeszcze dodać, iż katalizatorami utlenienia kwasu askrobinowego są metale – żelazo, miedź i srebro. Trzeba o tym pamiętać, aby przez zwykłą nieznajomość rzeczy, a więc przez przyrządzanie potraw, soków, czy surówek w takich naczyniach nie zubożać naszego pożywienia i tak przecież ubogiego w witaminę C. Również ucieranie owoców na metalowych tarkach doprowadza do zetknięcia się cząsteczek owoców z żelazem, a więc i do niszczenia witaminy.



gotowanie, smażenie, tlen, metale
– niszczą witaminę C

Czysty kwas askorbinowy tworzy bezbarwne kryształki doskonale rozpuszczalne w wodzie, o temperaturze topnienia 192°C. Kwas ten odznacza się właściwościami silnie redukującymi, czyli sam bardzo chętnie i łatwo ulega utlenieniu.

Zapamiętaj, że utlenianie i rozkład kwasu askorbinowego bardzo przyspieszają: przyswajanie przezeń tlenu jak również wysoka temperatura, a nawet i intensywne światło. Ochronnie, natomiast, na witaminę C działa, ale tylko w niskich temperaturach, towarzyszący jej często kwas cytrynowy. Kwas askorbinowy jest tak silnym reduktorem, że jako jedyny ze związków organicznych jest w stanie zredukować **dwutlenek selenu SeO_2** do czystego Se.

A oto dwie jakościowe próby oznaczania kwasu askorbinowego.

Próba z $KMnO_4$

2 cm^3 0,1-molowego roztworu $KMnO_4$ rozcieńczasz wodą do objętości 1 dm^3. Roztworem tym nasyć, przez 15 minut, paski bibuły, podsusz je na powietrzu, po czym dosusz je strumieniem ciepłego powietrza np. z elektrycznej suszarki do włosów.

Kroplę roztworu, w którym chcesz wykryć witaminę C, a więc świeżego soku z czarnej porzeczki czy truskawek (lub z rozpuszczonej tabletki witaminy C) nanosisz na tak spreparowaną bibułę. Po wsiąknięciu kropli bibułę zanurzasz do wodnego roztworu 1:1 chlorowodorku benzydyny (używana w laboratoriach mleczarskich).

Pojawienie się białej plamy na wyraźnym niebieskim tle świadczy o obecności witaminy C. W reakcji tej wykorzystano redukcję, przez kwas askorbinowy, brunatnego MnO_2 do jasnych bezbarwnych produktów. Jednak uważaj. – Podobną reakcję daje częściowo również i kwas cytrynowy, jak wiemy, wierny towarzysz kwasu askorbinowego. – Jak więc pozbyć się tego kłopotliwego w tej chwili anioła stróża? – pytasz.

– Bardzo prosto. – Do próbki badanego soku owocowego w celu związania kwasu cytrynowego, dodajesz zawiesinę **węglanu wapnia $CaCO_3$** czyli zawiesinę kredy. Po wymieszaniu i odsączeniu przesącz zawierać będzie już tylko kwas askorbinowy, natomiast kwas cytrynowy zostanie trwale związany i oddzielony.

Próba z $H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$

Metoda ta polega na **redukcji fosforomolibdenianu amonu** do tzw. **błękitu molibdenowego.** Redukcji tej ulega fosforomolibdenian amonu jedynie przez działanie bardzo silnych reduktorów organicznych, do których – jak już wiesz – należy właśnie kwas askorbinowy. Co ważniejsze, w reakcji tej wcale nie przeszkadza towarzyszący najczęściej witaminie C kwas cytrynowy. Nawet w stosunku kwasu cytrynowego do kwasu askorbinowego 1000:1 ten ostatni jest doskonale wykrywalny tą metodą.

A więc do roboty: 1 ÷ 2 g **kwasu fosforomolibdenowego $H_3PO_4 \cdot 12MnO_3$** rozpuszczasz w 20 cm^3 alkoholu etylowego (denaturatu), po czym roztworem tym nasycasz paski bibuły. Po dokładnym wysuszeniu w temperaturze pokojowej paski bibuły zanurzasz do wodnego nasyconego roztworu

azotanu amonu NH_4NO_3 zakwaszonego 2÷3 kroplami HNO_3. W tych warunkach na bibule powstaje potrzebny Ci fosforomolibdenian amonu. Mokry pasek bibuły wyjmujesz z roztworu, suszysz strumieniem ciepłego powietrza, np. z suszarki do włosów i suchy już pasek zamykasz do szczelnego pudełka lub słoika z ciemnego szkła, aby uchronić go przed działaniem światła.

Teraz postaraj się o królika doświadczalnego, w którym wykrywać będziesz kwas askorbinowy. Do tego celu użyć możesz parę kropli soku kiszonej kapusty, soku cytryny, soku z cebuli, owocu dzikiej róży, – czy – dla niedowiarków – paru kropli wodnego roztworu uzyskanego przez rozpuszczenie tabletki witaminy C.

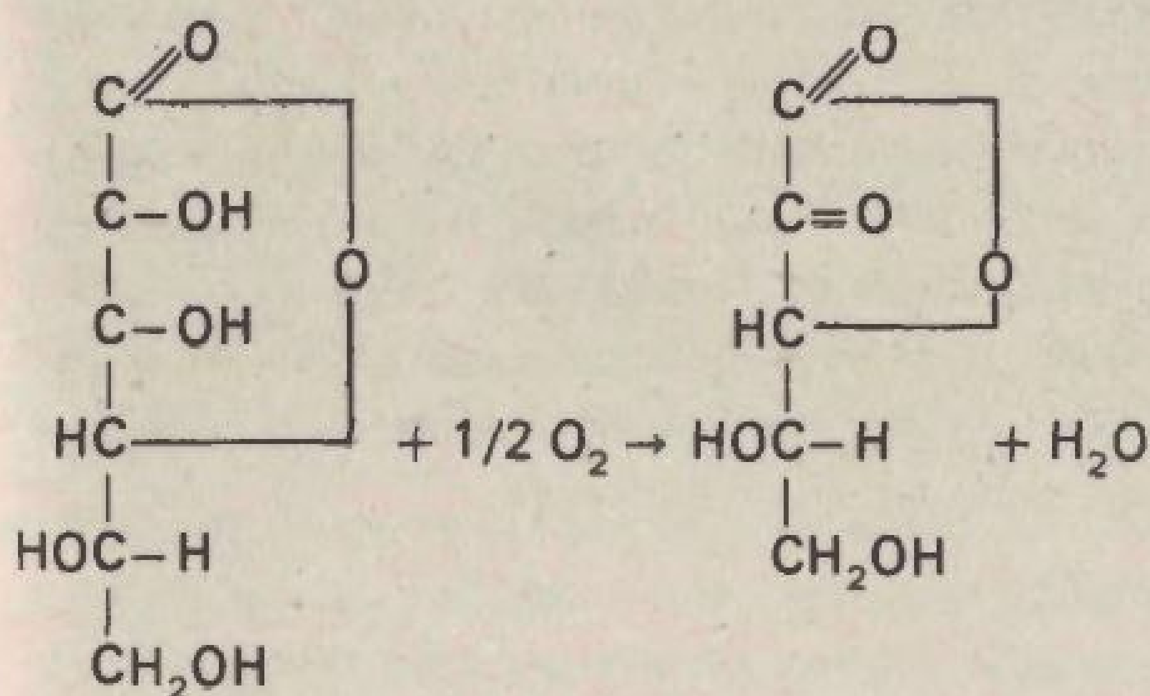
Wyjmujesz z pudełka lub słoika Twoją spreparowaną bibułę i na jej środek nanosisz 1÷2 krople badanej cieczy. W zależności od zawartości w badanej cieczy witaminy C, natychmiast lub dopiero po kilku lub kilkudziesięciu sekundach na bibule pojawi się niebieska lub niebiesko-zielona plama. Tworzy ją tzw. **błękit molibdenowy** powstający w wyniku redukcji fosforomolibdenianu amonu kwasem askorbinowym.

Opisana reakcja jest bardzo prosta i czuła, a jedyną jej wadą jest maskowanie właściwych produktów reakcji przez samą barwę użytych roztworów. Dlatego też trudno jest bez odpowiedniej wprawy wykryć tą drogą kwas askorbinowy w takich sokach barwnych jak porzeczkowy, borówkowy czy jagodowy.

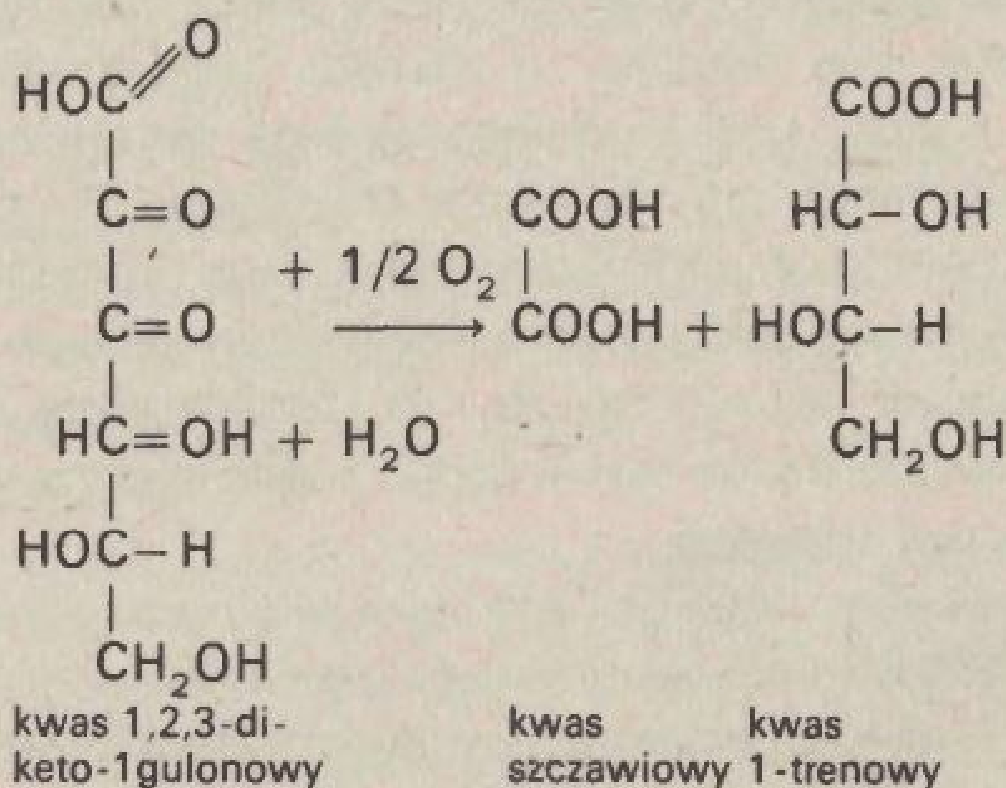
Jak ulega rozkładowi witamina C?

Wbrew pozorom nie będą to wcale rozważania czysto teoretyczne, ot takie sobie sztuka dla sztuki, ponieważ poznanie właściwości, czy też skłonności kwasu askorbinowego do utleniania, stanowić będzie dla Ciebie „klucz" do ilościowego oznaczania tego związku w różnych produktach spożywczych. Reszty, czyli konsekwencji tego nie muszę wyjaśniać. – Przecież nam, chemikom praktykom, nie może być obojętne, ile to witaminy C zawierają różne produkty spożywcze. Co więcej, umiejąc oznaczać ilościowo kwas askorbinowy, możesz udowodnić, że niewłaściwe przygotowanie produktów zuboża, ba nawet często zupełnie pozbawia je tej podstawowej witaminy.

Pod wpływem działania tlenu i przy katalitycznym działaniu podwyższonej temperatury, światła oraz metali – żelaza, miedzi i srebra – kwas l-askorbinowy ulega bardzo łatwo utlenieniu do kwasu l-dehydroaskorbinowego, co możemy wyrazić równaniem:



Ale na tym jeszcze nie koniec łańcuszka przemian. Oto kwas l-dehydroskorbinowy w obecności tlenu i wody podlega tym razem już nieodwracalnemu przejściu, najpierw do kwasu 2,3-diketogulonowego, który ostatecznie rozpada się na kwas szczawiowy i l-trenowy:



Warto więc żebyś dobrze zapamiętał, że łagodne utlenianie kwasu l-askorbinowego prowadzi do kwasu l-dehydroaskorbinowego, który jednak równie łatwo ulega redukcji z powrotem do kwasu l-askorbinowego. Tak więc przy stosowaniu łagodnych środków są to reakcje w pełni odwracalne. Jeśli natomiast zastosujesz energiczne utlenianie kwasu l-askorbinowego, to reakcja poprzez kwas l-dehydroaskorbinowy potoczy się dalej, już nieodwracalnie, aż do powstania kwasu szczawiowego i l-trenowego.

Sposoby ilościowego oznaczania kwasu l-askorbinowego

W praktyce laboratoryjnej istnieje wiele metod ilościowego oznaczania witaminy C czyli kwasu l-askorbinowego. Wszystkie one opierają się na bardzo silnych właściwościach redukujących tego związku.

I tak np. w *metodzie chromatograficznej* bibułę nasyconą kwasem l-askorbinowym spryskuje się roztworem **azotanu srebra $AgNO_3$.** Pod wpływem redukujących właściwości oznaczonego kwasu, azotan srebra ulega redukcji do srebra metalicznego, dzięki czemu pojawia się ciemna plama. Za pomocą odpowiednich wzorców określa się nazwę i wielkość plamy, co w rezultacie pozwala obliczyć pierwotną zawartość oznaczanego kwasu l-askorbinowego.

Ponieważ chromatografia jest dziedziną dosyć trudną, dlatego teraz proponuję Ci inną, konkretną metodę ilościowego oznaczania witaminy C. Oparta jest ona na redukcji jodu. Pracę zacznij od przygotowania niezbędnych odczynników. Będą nimi: *a)* wodny 10% roztwór H_2SO_4, *b)* wodny 1 ÷ 3% roztwór skrobi, *c)* wodny 0,1-molowy roztwór jodu I w jodku potasu KI.

Badaną próbkę, a więc np. sok z kiszonej kapusty, cytryny, cebuli lub rabarbaru w ilości ok. 0,2 g odważ w zlewce na wadze analitycznej. Następnie dodaj 25 cm^3 destylowanej wody, dalej 5 cm^3 10% H_2SO_4 i 1,5 cm^3 świeżo sporządzonego roztworu skrobi. Po wymieszaniu z biurety dodawaj, **ale koniecznie kroplami i stale mieszając,** 0,1-molowy roztwór jodu w jodku potasu – *miareczkowanie jodometryczne.*

Po dodaniu kropli jodu w jodku potasu pojawia się niebie-

skie zabarwienie roztworu, które jednak pod wpływem mieszania szybko niknie.

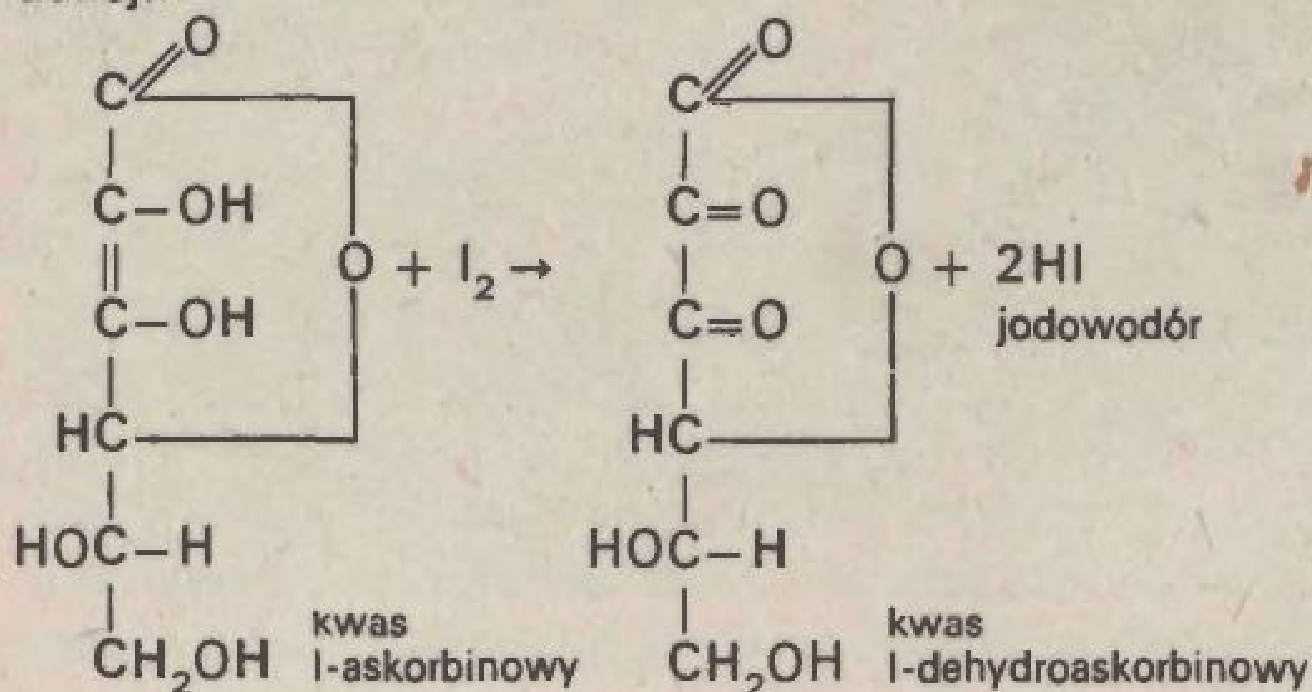
Przypominam, jod w jodku potasu dodawaj powoli, kroplami, tak długo, aż pojawi się trwała, nieznikająca niebieska barwa roztworu. Z tą chwilą przerywasz miareczkowanie i odczytujesz z biurety, ile zużyłeś 0,1-molowego roztworu jodu w jodku potasu. Obliczenie wyniku jest bardzo proste.

Oto 1 cm^3 0,1-molowego roztworu jodu w jodku potasu odpowiada 8,806 mg kwasu l-askorbinowego.

– Miareczkowanie jest oczywiście bardzo ciekawe – stwierdzasz – ale ja chciałbym znać sam mechanizm tej reakcji. Odpowiedź mam juz gotową. Otóż zachodzi w niej:

a) redukcja jodu kwasem l-askorbinowym do jodowodoru,
b) zabarwienie skrobi na niebiesko przez jod cząsteczkowy.

Muszę Ci wyjaśnić, że w całym tym procesie miareczkowania **jodek potasu KI** nie bierze w ogóle udziału, a jego rola ogranicza się tylko do rozpuszczania w sobie krystalicznego jodu. Z chwilą dodania jodu w jodku potasu do preparatu zawierającego witaminę C zachodzą reakcje utleniania i redukcji:



Tak długo, jak w badanym roztworze znajdują się jeszcze cząsteczki kwasu l-askorbinowego, dodawany roztwór jodu redukowany jest do jodowodoru. Z chwilą jednak, gdy już cała ilość kwasu l-askorbinowego ulegnie utlenieniu, następne krople jodu nie ulegają już redukcji i natychmiast zabarwiają w sposób trwały skrobię na kolor niebieski. Inaczej mówiąc, skrobia spełnia rolę wskaźnika sygnalizującego swą barwą, że dalsze porcje jodu nie są już redukowane czyli, że został już utleniony cały kwas l-askorbinowy. Musisz bowiem pamiętać, że związki jodu, a więc aniony jodu, skrobi nie barwią. Natomiast barwi ją tylko jod cząsteczkowy.

Gdy przeszkadzają barwniki

Jako uważny Czytelnik zauważyłeś na pewno, że do oznaczania zawartości witaminy C poleciłem Ci używać soki bezbarwne, a więc z kiszonej kapusty, cytryny, cebuli czy też rabarbaru. Tymczasem istnieje przecież wiele przetworów owocowych, np. sok z czarnych jagód czy czarnej porzeczki, które odznaczają się specyficzną intensywną barwą. Nie ma co ukrywać, że właśnie ta barwa maskuje niebieski kolor zabarwionej skrobi i uniemożliwia zupełnie oznaczanie witaminy C za pomocą jodu. Nie oznacza to jednak wcale, że wobec preparatów barwnych jesteśmy bezradni. O nie. I w nich potrafimy oznaczyć ilościowo zawartość kwasu l-askorbinowego, tyle tylko, że musimy wtedy uciec się do pewnych pomocy technicznych. Są nimi różne rozpuszczalniki organiczne.

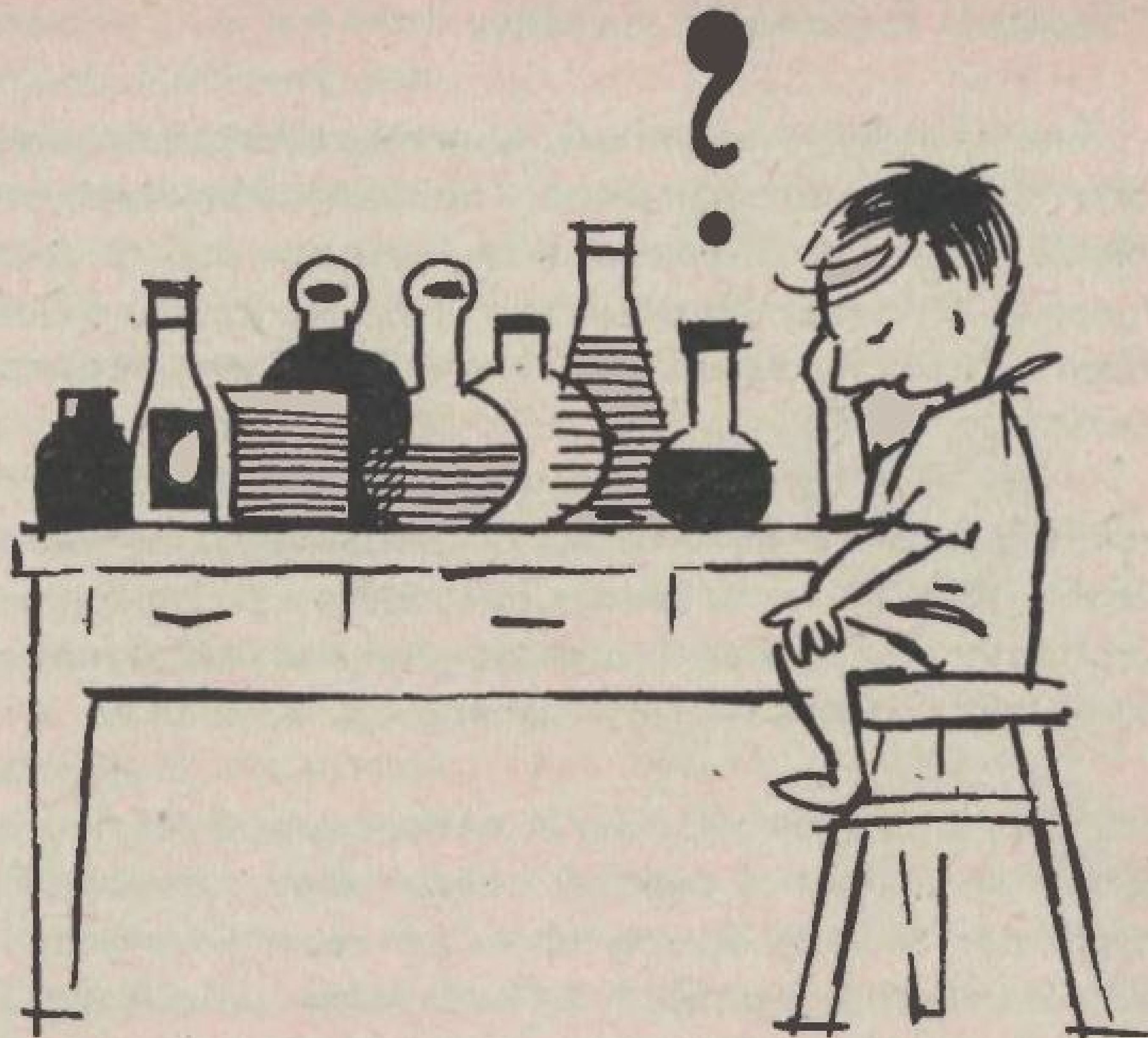
I tak, np. gdy zachodzi potrzeba oznaczania zawartości

witaminy C w soku czarnej porzeczki, wówczas do pomocy zaprzęgasz chloroform. Z kolei zamiast jodu w jodku potasu do miareczkowania stosujesz wodny roztwór czerwonego barwnika o przydługiej nazwie chemicznej **2,6-dichloro-fenylo-indefenol,** zwany też krótko od nazwiska odkrywcy **barwnikiem Tillmansa.** Barwnik ten reagując z kwasem 1-askorbinowym utlenia go sam przechodząc w bezbarwną leukozasadę.

W konkretnym więc przypadku soku z czarnej porzeczki do odmierzonej ilości badanego preparatu dodaje się kwas szczawiowy, chloroform, po czym – przy energicznym mieszaniu – prowadzi się miareczkowanie barwnikiem Tillmansa. Tak długo, jak w badanym roztworze znajdują się cząsteczki kwasu 1-askorbinowego, każda dodana kropla barwnika natychmiast zostaje odbarwiona. Gdy jednak skończy się cała ilość witaminy C, wystarczą już 1 ÷ 2 krople barwnika, aby chloroformowa warstewka przyjęła zabarwienie różowe. Sygnalizuje to zakończenie miareczkowania.

Zamiast chloroformu do miareczkowania barwnych roztworów, w których oznaczamy witaminę C, może być stosowany ksylen. Zarówno chloroform jak i ksylen z wodą się nie mieszają, a ponadto dobrze rozpuszczają w sobie barwnik Tillmansa.

Nie pozostaje mi więc nic innego, jak życzyć Ci udanych oznaczeń jakościowych i ilościowych witaminy C, a ponadto sądzę, że nabyte wiadomości o tym co niszczy a co pozwala zachować witaminę C w produktach spożywczych wykorzystasz w praktyce życia codziennego.



6. MAŁE VADEMECUM KWASÓW MINERALNYCH

Wiele Twoich listów kierowanych do mnie dotyczy również różnych kwasów mineralnych. Nie jest przecież dla nikogo tajemnicą, iż kwas azotowy, solny, jak też i fosforowy należą do podstawowych odczynników laboratoryjnych. Nic więc dziwnego, że Ty i liczni Twoi koledzy pytają jak je rozróżnić, jak badać stężenie, czym zatężać, jak i w czym przechowywać itd. Spełniając Twoje życzenie podaję małe vademecum najpospolitszych kwasów mineralnych.

Smutne doświadczenie uczy, że często z takiego czy innego powodu (konkretnie najczęściej z niedbalstwa) masz do czynienia z jakąś nieznaną cieczą, która może jest, a może nie jest kwasem. Słowem zachodzi pytanie, jak dokonać identyfikacji kwasu. Po pierwsze musisz sprawdzić, jaki odczyn ma badana ciecz. Ale stanowczo **odradzam Ci posługiwanie się w tym celu językiem!** Co prawda wszystkie pospolite kwasy mineralne odznaczają się rzeczywiście smakiem kwaśnym, ale zapamiętaj sobie raz na zawsze, że **w chemii**, w odróżnieniu od gastronomii, **nie wolno posługiwać się smakiem do identyfikacji nieznanych substancji.** A ponadto **chemik, podobnie jak saper, myli się tylko raz.** Dlatego też używaj do zbadania odczynu roztworu papierek lakmusowy lub własnej produkcji papierek wskaźnikowy, nasycony wyciągiem z czerwonej kapusty lub sokiem z czarnych jagód. – A co robić – pada pytanie z ust całkowicie początkującego chemika – w przypadku gdy nie ma żadnego z wymienionych wskaźników?

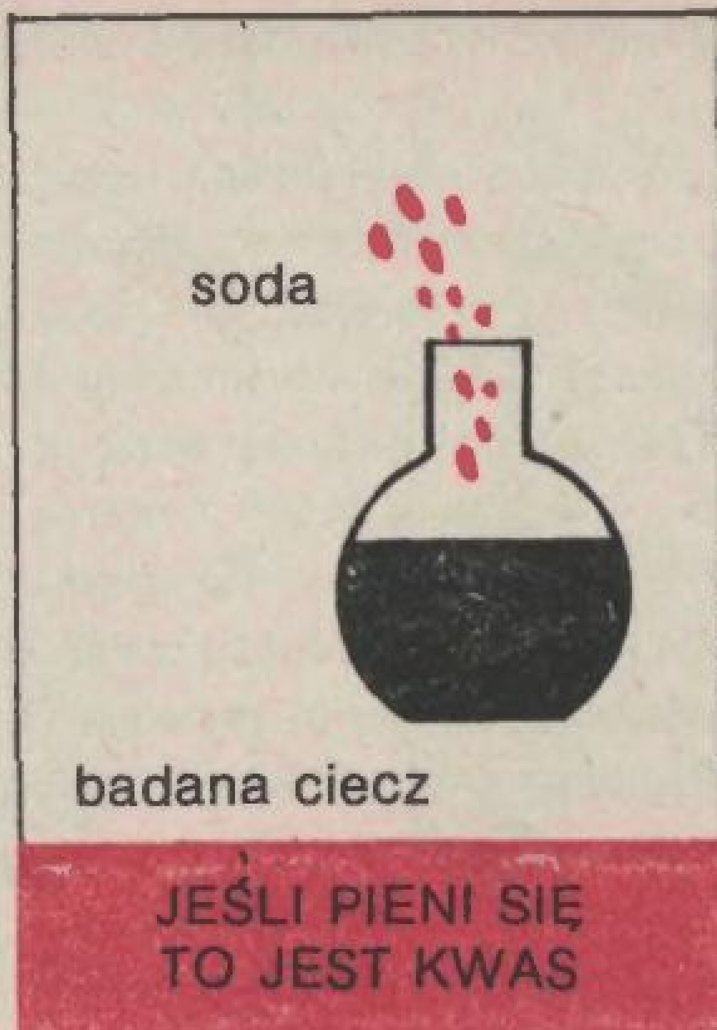
Wstyd to co prawda wielki, dla każdego, kto chce się nazywać chemikiem. Ale i w takim przypadku, nie tracąc głowy, zaproś do pomocy sodę, czyli **węglan sodu Na_2CO_3.** Już nawet w obecności śladów kwasu, soda natychmiast ulegnie rozkładowi, a towarzyszy temu pienienie się i syczenie. Reakcję, która zajdzie w przypadku łączenia się sody i kwasu siarkowego, zapiszesz w ten sposób:



$$H_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Jeżeli więc stwierdzisz, że badana ciecz ma odczyn kwaśny,

a wchodzi tu w grę kwas siarkowy, fosforowy, azotowy i solny, trzeba przystąpić do identyfikacji.



Sprawa jest prosta w przypadku kwasów stężonych. Wiadomo, że kwas siarkowy i fosforowy są ciężkie, oleiste, natomiast kwas azotowy jest żółty, zaś kwas solny – bezbarwny i silnie dymiący. Skoro jednak masz do czynienia z roztworami 10÷20% czy nawet 2÷5%, trzeba wykonać proste analizy.

W tym celu 3÷4 cm^3 badanej cieczy dodajesz do zlewki z 40 cm^3 wody destylowanej i po wymieszaniu, w ten sposób otrzymany roztwór wlewasz do czterech czystych probówek. Do probówki pierwszej dodajesz parę kropli 2÷3% roztworu **azotanu srebra $AgNO_3$.** Jeżeli natychmiast po dodaniu $AgNO_3$ strąci się biały, serowaty osad, który wystawiony na słońce czernieje, masz pewność, że w probówce znajduje się kwas solny. Z wymienionych czterech kwasów, reakcję taką daje jedynie kwas solny



$$HCl + AgNO_3 \rightarrow HNO_3 + AgCl\downarrow$$

Skoro próba z $AgNO_3$ wypadnie negatywnie, czyli osad się nie strąci, wtedy do probówki drugiej dodajesz parę kropli

2 ÷ 3% roztworu **chlorku baru $BaCl_2$** lub **chlorku wapnia $CaCl_2$**. Oba te związki z kwasem siarkowym dają od razu bardzo drobnokrystaliczny, biały, nierozpuszczalny osad siarczanu baru lub siarczanu wapnia. Reakcji tej nie daje ani kwas solny ani azotowy, ani kwas fosforowy.



$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow 2HCl + BaSO_4\downarrow$$



$$H_2SO_4 + CaCl_2 \rightarrow 2HCl + CaSO_4\downarrow$$

A oto próba trzecia, której zadaniem będzie identyfikacja kwasu azotowego. – Polega ona na wykryciu anionu NO_3^-.

W tym celu do probówki wlewasz 10 cm³ nasyconego wodnego roztworu siarczanu żelaza (II) $FeSO_4$ i 3 cm³ stężonego H_2SO_4. Po wymieszaniu probówkę przechyl ostrożnie,

po ściance wlej do środka 1 cm^3 badanej cieczy. Wlewanie musisz wykonać specjalnie ostrożnie tak, aby nie wymieszać cieczy z roztworem znajdującym się w probówce. Jeżeli Twój badany roztwór zawierał aniony NO_3^-, na granicy płynów w probówce utworzy się wyraźna brunatna obwódka.

Pojawienie się w probówce takiej brunatnej obwódki jest niezbitym dowodem, że Twoja ciecz zawiera aniony NO_3^-, czyli, że masz do czynienia z kwasem azotowym.

Ani kwas solny, ani kwas siarkowy, jak też i kwas fosforowy reakcji takiej nie dają. Jeżeli w pierwszej probówce reakcja z azotanem srebra wypadnie negatywnie, w drugiej reakcja z chlorkiem baru lub wapnia wypadnie negatywnie, a także reakcja w trzeciej na obecność azotanów wypadnie negatywnie, wtedy masz prawo przypuszczać, że w probówce czwartej jest kwas fosforowy. Ponieważ jesteś chemikiem eksperymentatorem, nie wolno Ci opierać się tylko na przypuszczeniach, ale musisz upewnić się o tym doświadczalnie.

Powinieneś więc wykonać odpowiednią próbę na kwas fosforowy. Ale oto pojawiają się pewne komplikacje. Mianowicie istnieją aż trzy kwasy fosforowe. Oto one:

- **kwas ortofosforowy H_3PO_4,**
- **kwas pirofosforowy $H_2P_2O_7$,**
- **kwas metafosforowy HPO_3.**

Co prawda najpospolitszy, a więc najczęściej spotykany jest kwas pierwszy, to znaczy ortofosforowy H_3PO_4 ale nie można przecież całkowicie wykluczyć dwu pozostałych.

Ponieważ każdy z przed chwilą wymienionych kwasów fosforowych jest jak gdyby głową całego rodu związków, żeby się w tym wszystkim nie pogubić, musisz poznać proste metody ich rozróżniania. Najpierw omówimy **kwas ortofosforowy H_3PO_4** i jego pochodne. W praktyce oznacza to identyfikację anionów PO_4^{3-}. Rozpoczniemy ją od wykrywania anionów PO_4^{3-} w roztworach alkalicznych i obojętnych.

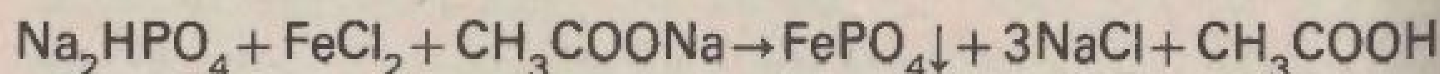
Do probówki wlej 10 cm³ wody i dodaj ok. 1 cm³ **kwasu ortofosforowego H_3PO_4**. W osobnej probówce przygotuj rozcieńczony (ok. 1%) roztwór **azotanu srebra $AgNO_3$**. Pobierz próbkę rozcieńczonego amoniaku i papierkiem kontroluj odczyn roztworu, aż otrzymasz roztwór obojętny lub lekko alkaliczny. Wtedy do próbki dodaj 2 ÷ 3 krople wodnego 1% roztworu $AgNO_3$. Po wstrząśnięciu, na dno probówki opadnie żółty, drobnoziarnisty osad. Jest nim **ortofosforan srebra** o wzorze **Ag_3PO_4**:



$$H_3PO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + 3HNO_3$$

I znów zapamiętaj dobrze tę reakcję, ponieważ tylko kwas ortofosforowy i pochodzące od niego sole, czyli związki dysocjujące z wytwarzaniem anionów PO_4^{3-} dają żółty osad z $AgNO_3$.

A teraz kilka wiadomości o wykrywaniu ortofosforanów w roztworach kwaśnych. Do badanej próbki dodaj chlorek żelaza (III) i octan sodu, a strąci się wówczas ortofosforan żelaza (III):



$$Na_2HPO_4 + FeCl_2 + CH_3COONa \rightarrow FePO_4\downarrow + 3NaCl + CH_3COOH$$

Bardzo czuła jest również reakcja ortofosforanów z molibdenianem amonu.

Zajmiemy się teraz bliżej **kwasem pirofosforowym $H_4P_2O_7$** i jego pochodnymi, czyli anionami $P_2O_7^{4-}$.

W 10 cm³ rozpuść ok. 0,5 g kwasu pirofosforowego albo dowolnej pochodnej tego kwasu. Następnie dodaj parę kropel 1% roztworu $AgNO_3$, a zaobserwujesz, że strąca się biały osad. (Nie zapomnij: ortofosforany z $AgNO_3$ dają osad żółty.)

Roztwory soli strontu, baru i wapnia z pirofosforanami dają osady, które w przeciwieństwie do osadów utworzonych z ortofosforanów, są nieprzepuszczalne w kwasie octowym.

I wreszcie **kwas metafosforowy HPO_3** i jego pochodne, czyli aniony PO_3^-. Teraz do celów analitycznych potrzebne Ci będzie białko jaja kurzego.

Parę kropel świeżego białka wlej do probówki, dopełnij ją wodą destylowaną i całość silnie wstrząśnij. Pręcikiem szklanym pobierz próbkę kwasu metafosforowego i również rozcieńcz ją wodą. Do tak przygotowanej próbki dodaj 10 cm³ roztworu białka kurzego. Nie minie kilka sekund i zauważysz pojawienie się w roztworze drobnych, licznych kłaczków. Jest to białko ścięte działaniem kwasu metafosforowego.

Reakcja ta, jak łatwo się domyślasz, jest charakterystyczna tylko dla kwasu metafosforowego. W ten właśnie prosty sposób, a więc wykorzystując jego zdolność do ścinania roztworów białka, odróżnić się da nie tylko sam kwas metafosforowy od jego pozostałych braci, ale również i jego sole od soli innych kwasów fosforowych.

Aby łatwiej zapamiętać reakcje charakterystyczne dla poszczególnych anionów rodziny kwasów fosforowych, korzystaj z poniższej tabelki.

Nazwa i symbol anionu	Reakcja z $AgNO_3$	Reakcja z solami wapnia, baru, strontu	Reakcje specjalne
Ortofosforany PO_4^{3-}	żółty Ag_3PO_4	białe osady rozpuszczalne w kwasie octowym	osad z mieszaniną megnezjową, osad z molibdenianem amonu
Pirofosforany $P_2O_7^{4-}$	biały $Ag_4P_2O_7$	białe osady nierozpuszczalne w kwasie octowym	–
Metafosforany PO_3^-	biały $AgPO_3$	–	ścinanie białka kurzego

Ustalanie właściwości, czyli kontrola stężenia

Najpopularniejsze 4 kwasy mineralne potrafimy już zidentyfikować. Teraz przychodzi pora na postawienie bardzo ważnego pytania, jakie jest stężenie danego kwasu, czyli po prostu, ilu jest on procentowy? Najprostszą metodą pomiaru stężenia kwasu jest ustalenie gęstości lub ciężaru właściwego jego roztworu. Do tego celu służą *areometry*.

Zasada pomiaru ciężaru właściwego cieczy areometrem polega na wykorzystaniu prawa Archimedesa, które głosi, no powiedz sam. – Że ciało zanurzone w cieczy tyle pozornie traci na ciężarze, ile wynosi ciężar wypartej przez nie cieczy.

Oczywiście, areometr który widzisz na rysunku, składa się z pływaka obciązonego u dołu i wąskiej szyjki, na której znajduje się podziałka. Areometr zanurza się w cieczy na głębokość

zależną od ciężaru właściwego cieczy. *Im masa jest mniejsza, tym większa jest głębokość zanurzenia areometru.* Stosowane są dwa rodzaje skal areometrów:
- dające bezpośrednie oznaczenie ciężaru właściwego,
- wskazujące procentową zawartość oznaczonego składnika w roztworze, dla którego są wyskalowane, np. *alkoholomierze, cukromierze, kwasomierze* itp.

Przystępując do oznaczania, badany kwas wlewasz do ustawionego pionowo cylindra o odpowiedniej pojemności (areometr musi się w nim swobodnie mieścić i podczas wykonywania pomiaru nie może dotykać jego ścianek). Temperaturę badanej cieczy musisz doprowadzić do temperatury podanej na skali areometru.

Suchy i czysty areometr ujmujesz za górny koniec, po czym ostrożnie i wolno zanurzasz w cieczy, w cylindrze. Po zanurzeniu areometru w cieczy musisz odczekać aż do osiągnięcia stałego stanu zanurzenia i dokonać odczytu na podziałce areometru. Po oznaczeniu gęstości z odpowiednich tablic odczytuje się stężenie danego kwasu.

Poniżej podaję Ci skrócone orientacyjne dane dotyczące przeliczania gęstości na procentowość czterech interesujących nas kwasów:

% (około)	Gęstość w g/cm^3 (t = 20 C)			
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	H_3PO_4
5	1,035	1,030	1,025	1,033
10	1,070	1,055	1,052	1,055
15	1,105	1,090	1,075	1,091
20	1,145	1,115	1,100	1,116

% (około)	Gęstość w g/cm³ ($t = 20$ C)			
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	H_3PO_4
25	1,185	1,150	1,127	1,143
30	1,220	1,180	1,152	1,184
35	1,265	1,220	1,180	1,221
40	1,310	1,250	1,200	1,259
50	1,400	1,315	–	1,341
60	1,505	1,375	–	1,432
70	1,615	1,420	–	–
80	1,735	1,460	–	–
90	1,820	1,490	–	–

Parę słów o miareczkowaniu

Ponieważ nie masz areometru, odczekałeś spokojnie, aż skończę podawać wiadomości ciekawe, ale mające tylko wartość teoretyczną i zadajesz pytanie: – Czy oprócz pomiaru gęstości znamy jeszcze i inną metodę wyznaczania procentowości kwasów?

Tak, metodą taką dyponujemy. Jest nią miareczkowanie. Metoda ta opiera się na reakcji zobojętniania kwasów przez wodorotlenki i odwrotnie. Rozpatrzmy ją na przykładzie **kwasu azotowego HNO_3.**

Zobojętnianie tego kwasu wodorotlenkiem sodu przebiega tak:



$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

A więc z wodorotlenku sodu i kwasu azotowego powstaje sól, azotan sodu o obojętnym odczynie, oraz woda. Aby wyznaczyć stężenie kwasu azotowego, powinieneś na początek możliwie dokładnie odmierzyć ilość kwasu, jaką należy zużyć do zobojętnienia ściśle odważonej ilości stałego NaOH. – Co będzie jednak dowodem, że odważona ilość NaOH została już zobojętniona kwasem – pytasz dalej.

Przypominam, że od tego właśnie są indykatory czyli wskaźniki. Ich barwa informuje nas o aktualnym odczynie danego środowiska. W tym konkretnym przypadku możesz użyć np. **fenoloftaleinę.** Jak pewno wiesz, w **roztworze o odczynie alkalicznym jest ona czerwonomalinowa, w obojętnym i kwaśnym bezbarwna.** Prześledźmy to wspólnie na konkretnym przykładzie.

Odważ możliwie dokładnie 0,4 g NaOH, rozpuść go w zlewce w 50 cm^3 wody i dodaj parę kropli fenoloftaleiny. Roztwór natychmiast stanie się czerwony. Teraz, posługując się biuretą z podziałką, musisz wkraplać bardzo powoli, stale mieszając, badany kwas azotowy. Dodawanie HNO_3 kończysz z chwilą, gdy już jedna kropla powoduje całkowicie odbarwienie roztworu. Notujesz ilość użytego HNO_3 i zabierasz się do obliczania.

Powiedzmy, że zużyłeś 5 cm^3 kwasu. Układasz więc równanie: na zobojętnienie 1 mola, czyli 40,0 g NaOH potrzeba 1 mol czyli 63,02 g HNO_3, to na zobojętnienie 0,4 NaOH potrzeba 0,65 HNO_3 Ponieważ zużyłeś 5 cm^3 kwasu oznacza to, iż w 5 cm^3 znajdzie się 0,65 g HNO_3. a więc w 100 cm^3 mamy 12,6 g HNO_3, czyli mamy do czynienia z roztworem ok. 13%.

Zastrzegam z góry, że w opisany sposób przy braku wagi analitycznej nie można wyznaczać stężenia kwasu zbyt do-

kładnie (błąd będzie wynosił $\pm 10\%$, ale zgodnie z przysłowiem „gdy się nie ma co się lubi, to się lubi co się ma" – ale i to jest dobre.

Błąd w oznaczaniu procentowości spowodowany jest w tym przypadku takimi czynnikami: niedokładnością odważania wodorotlenku sodu, nieanalityczną czystością tego związku, niedokładnością w odmierzaniu kwasu azotowego i jeszcze zbyt małą wrażliwością wskaźnika, jakim jest fenoloftaleina dla danego typu reakcji zobojętniania.

Tym niemniej gorąco polecam Ci opisaną metodę oznaczania procentowości kwasu azotowego, solnego, siarkowego i fosforowego, ponieważ stanowić będzie ona dodatkową doskonałą okazję do nabrania wprawy w podstawowej umiejętności każdego chemika, jaką jest miareczkowanie oraz operowanie rachunkiem obliczania ilości surowców i produktów, czyli tzw. *rachunkiem stechiometrycznym.*

O możliwości zatężenia

Jednym z bardzo często poruszanych tematów w Twoich listach jest sprawa zatężania kwasów. Pytasz najczęściej: – Czy z posiadanych niskoprocentowych, rozcieńczonych roztworów kwasu siarkowego, azotowego lub solnego, mogę otrzymać roztwory stężone a jeżeli tak, to w jaki sposób to zrobić?

No cóż, rozumiem Twoje kłopoty ze zdobyciem czy też wytworzeniem stężonych kwasów. Owszem, w swoim laboratorium możesz dokonać zatężenia, ale w sposób ograniczony. Wyjaśnię Ci to zaraz na przykładach.

Najpierw jednak muszę Cię uprzedzić, iż **zatężenie kwasów z uwagi na warunki bezpieczeństwa może być prowadzone tylko pod sprawnie działającym wyciągiem lub na otwartej przestrzeni. Dalej do czynności tych musisz obowiązkowo wkładać okulary ochronne i rękawice. Jeżeli zachodzi potrzeba destylacji, to nie wolno Ci pod żadnym pozorem zapomnieć o wrzuceniu na dno kolby paru kawałeczków porcelany, zapewniających spokojne wrzenie. Pamiętaj, z kwasami, a zwłaszcza stężonymi i gorącymi, nie ma żartów.**



Kwas siarkowy H_2SO_4

Rozcieńczone roztwory kwasu siarkowego można zatężać przez zwykłe odparowywanie wody.

Jeżeli więc masz kwas siarkowy 5÷10%, to wlej go do dużej parowniczki i ustaw na łaźni wodnej. Po długim ogrzewaniu otrzymasz kwas ok. 70%. Dalsze ogrzewanie na łaźni wodnej jest już bezcelowe, bo w temperaturze 90÷95°C, do jakiej możesz doprowadzić, kwas w tych warunkach,więcej wody odparować się nie da.

Inaczej mówiąc, ogrzewanie w parowniczce porcelanowej

na łaźni wodnej umożliwia zatężenie H_2SO_4 jedynie do ok. 70%.

Jeżeli jednak Ty chcesz koniecznie otrzymać kwas siarkowy bardziej stężony, musisz już użyć parowniczkę ołowianą. Ogrzewanie kwasu siarkowego w takiej parowniczce na łaźni olejowej pozwoli Ci na otrzymanie kwasu siarkowego 95%.

Powyżej tego stężenia skład uchodzącej pary jest już taki jak i skład cieczy znajdującej się w parowniczce. Ustala się więc równowaga, przy czym zawartość wody i w parach i w cieczy wynosi ok. 3%. Stąd prosty wniosek, że granicy stężenia 95% już nie przekroczysz.

Na zakończenie pragnę Ci jeszcze tylko przypomnieć, że nawet rozcieńczony i zimny kwas siarkowy jest substancją silnie żrącą i parzącą, a cóż dopiero mówić o jego stężonych gorących roztworach. A więc **obowiązuje Cię ostrożność, ochronne okulary oraz uwaga i jeszcze raz – uwaga.**

łaźnia wodna

uzyskujesz
70% H_2SO_4



uzyskujesz
95% H_2SO_4



łaźnia olejowa

Kwas azotowy HNO_3

Na pytanie czy roztwory tego kwasu można również zatężać, odpowiem krótko: tak, można, ale też tylko do pewnych granic. Mianowicie kwas azotowy tworzy z wodą **mieszaninę azeotropową.** Mieszanina taka wrze już w stałej temperaturze i w warunkach zwykłej destylacji nie da się rozdzielić.

Destylując więc wodny roztwór kwasu azotowego stwierdzisz, że stężenie kwasu w kolbce rośnie, gdyż odparowuje woda. Jednak dzieje się tak jedynie do chwili, kiedy stężenie kwasu w kolbce osiągnie wartość 68,2%, co odpowiada temperaturze wrzenia 121,8°C. Od tego momentu skład pary i cieczy będzie ten sam, gdyż jest to właśnie mieszanina azeotropowa. Taki kwas ma gęstość 1,41 i nazywamy go stężonym kwasem azotowym.

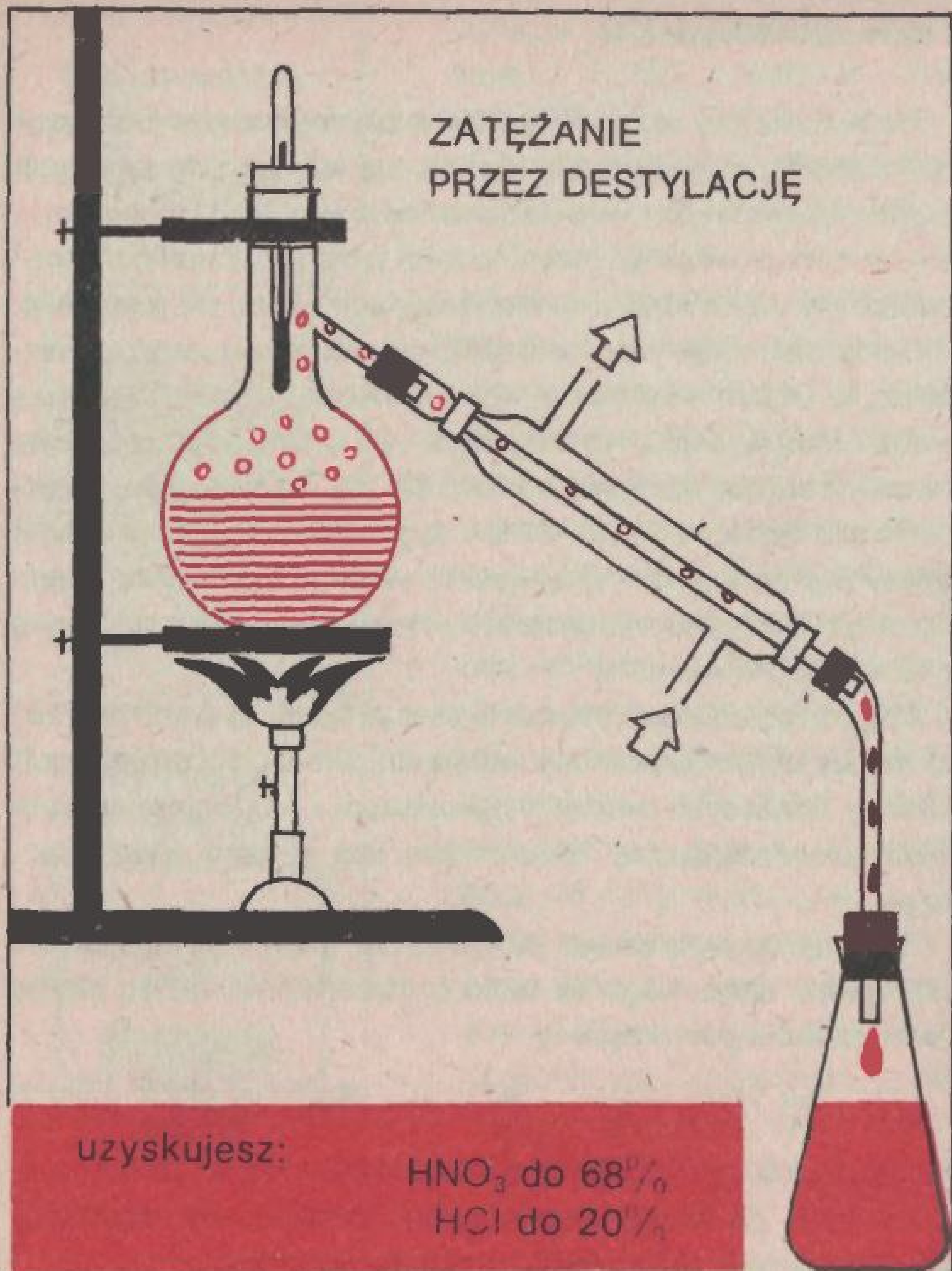
Aby otrzymać kwas azotowy jeszcze bardziej stężony, trzeba się już uciec do pomocy substancji silnie pochłaniających i trwale wiążących wodę. Najprostszym i najdostępniejszym takim „wodołapiącym" preparatem jest stężony kwas siarkowy.

Tak więc do zatężonego już wstępnie, przez zwykłą destylację, kwasu azotowego (a więc o stężeniu ok. 60%), dodaj kwas siarkowy w proporcji:

na 120 g HNO_3 – 80 g stężonego H_2SO_4.

Następnie całą tak otrzymaną mieszaninę przelej, ale **bardzo ostrożnie!** do kolbki destylacyjnej i destyluj, nie zapominaj przy tym o bezpieczeństwie własnym i otoczenia.

Tak postępując możesz podnieść stężenie kwasu azotowego z 60 do 90%.


ZATĘŻANIE
PRZEZ DESTYLACJĘ
uzyskujesz:
HNO3 do 68%
HCl do 20%

Kwas solny HCl

I znowu pytasz: – No, a co będzie z tym kwasem? Da się go zatężać, czy nie? Odpowiedź moja będzie podobna do poprzednich: owszem, zatężać można, ale tylko do pewnych granic.

Wyobraź sobie, że do kolby destylacyjnej wlejesz stężony np. 30% kwas solny i rozpoczniesz ogrzewanie. W miarę wzrostu temperatury z roztworu zaczyna uchodzić gaz, **chlorowodór HCl.** To jest zupełnie zrozumiałe, bo w miarę ogrzewania rozpuszczalność gazu HCl w wodzie maleje. Początkowo więc Twój roztwór zamiast się zatężać, staje się coraz bardziej rozcieńczony. Po pewnym czasie, gdy temperatura wrzenia osiągnie 110°C, wytwarza się swoisty stan równowagi. Mianowicie, pary uchodzące do chłodnicy, mają już taki sam skład jak i sam roztwór, zawierają ok. 20% HCl.

Sprawa przedstawia się odwrotnie, gdy do kolby wlejesz rozcieńczony np. 5% roztwór HCl. Wówczas w miarę ogrzewania, do chłodnicy uchodzi para wodna, czyli roztwór w kolbie staje się coraz bardziej stężony. Wreszcie, po pewnym czasie, temperatura wrzenia osiąga 110°C i już od tej chwili pary i zawartość kolby mają to samo stężenie – ok. 20% HCl.

Dalsze ogrzewanie staje się bezcelowe, bo z chwilą gdy temperatura wrzenia osiągnie 110°C, możesz oddestylować zawartość kolby, a stężenie HCl nie wzrośnie już ani o 1%.

Jakie stąd płyną dla Ciebie wnioski praktyczne?

- Rozcieńczone roztwory HCl poprzez destylację możesz zatężyć tylko do 20%.
- Natomiast destylowanie roztworów HCl o stężeniu prze-



kraczającym 20% nie tylko nie przyniesie pożytku, ale wręcz przeciwnie – straty. Po prostu destylacja obniży Ci pierwotne stężenie HCl do 20%.

Kwas ortofosforowy H_3PO_4

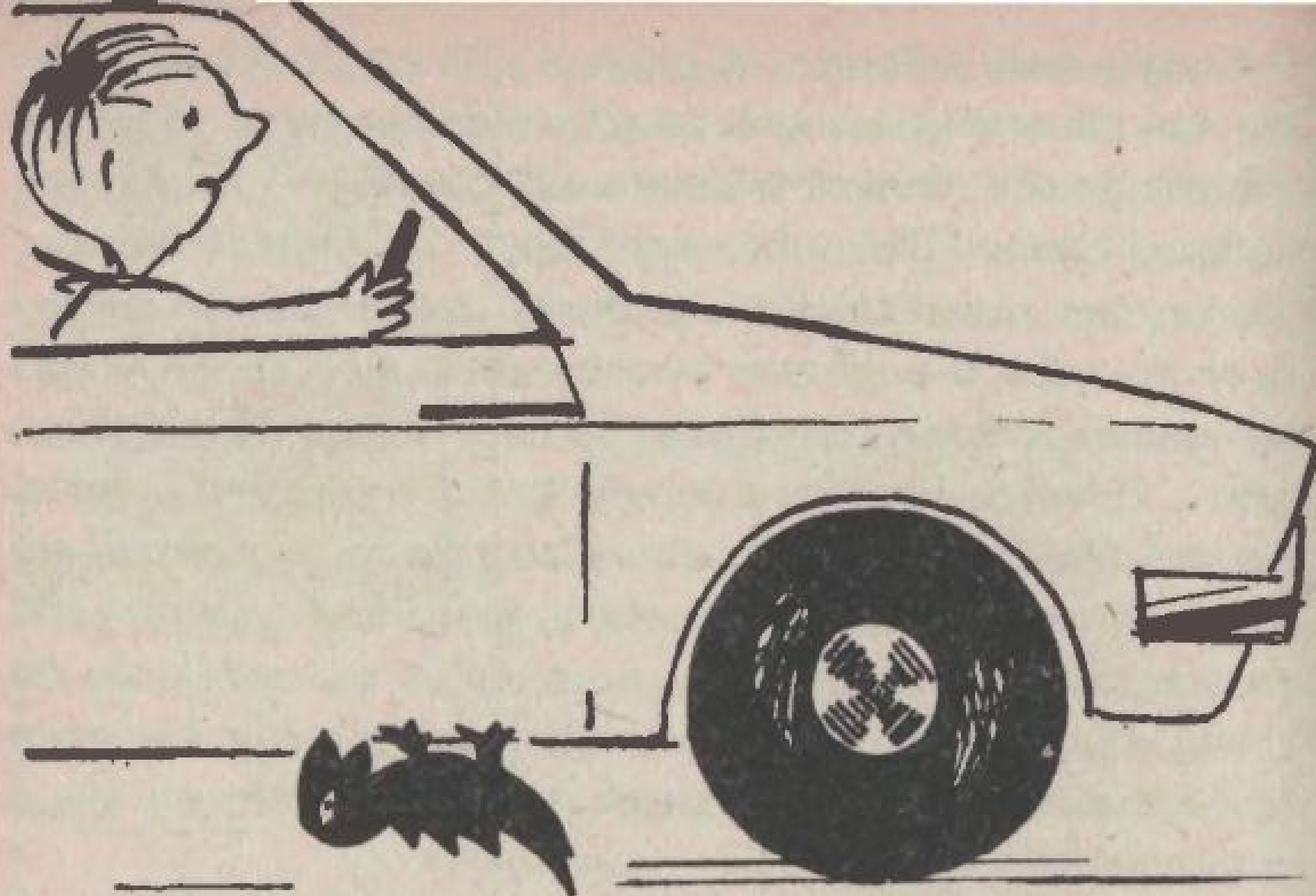
Uprzedzam następne Twoje pytanie i wyjaśniam. I ten kwas możesz zatężyć przez ogrzewanie w parowniczce ustawionej na łaźni wodnej, czyli przez odparowanie wody. Tym razem tą metodą można uzyskać najwyżej kwas ortofosforowy ok. 60%. – I to dobre – stwierdzasz.

Parę słów o przechowaniu

Rozcieńczone jak też i stężone kwasy mineralne przechować możesz w butelkach szklanych z docieranymi korkami lub w pojemnikach polietylowych lub winidurowych. Wadą tych ostatnich jest ich nieprzejrzystość, co sprawia, że nie widać poziomu płynu. Tym samym powstają trudności przy ich napełnianiu i opróżnianiu, co często może się skończyć rozlaniem kwasu. Z uwagi na bardzo **silnie żrące właściwości zwłaszcza kwasów** stężonych, stanowczo odradzam Ci ich przechowywanie w nieprzejrzystych naczyniach winidurowych.

Chcę jeszcze parę słów poświęcić sprawie **korków.** Jeżeli nie masz butelek szklanych z korkami docieranymi, to kwasy możesz przechowywać w butelkach szklanych zamykanych korkami gumowymi lub z miękkiego polichlorku winylu. Uprzedzam jednak, że korki gumowe pod działaniem stężonych kwasów, a zwłaszcza kwasów utleniających, takich jak siarkowy i azotowy, dosyć szybko twardnieją i stają się kruche. Z kolei korki zwykłe z drewna korkowego to już zupełna ostateczność i to tylko po ich uprzednim zaimpregnowaniu stopioną gorącą parafiną. Pamiętaj jednak, że zwykłe korki nawet najlepiej zaimpregnowane parafiną nie nadają się do zamykania butelek z kwasem siarkowym. Po prostu kwas ten szybko niszczy i rozkłada korek, przy czym sam się silnie zanieczyszcza.

Na zakończenie jeszcze tylko przypomnę, że każda buteleczka czy pojemnik z kwasem musi być zaopatrzony w estetyczną etykietkę ze wzorem kwasu oraz jego stężeniem.



7. O KOROZJI ZZA LABORATORYJNEGO STOŁU

Poruszaliśmy z Tobą dotąd w tej książce ciekawe tematy. Były one raczej wycinkowe, ot takie same w sobie. Teraz chciałbym trochę więcej czasu poświęcić problemowi całej naszej społeczności. Mam na myśli **korozję.**

Bardzo byłoby źle, gdybyś Ty na ten temat, właśnie tak ważny temat nie miał swojego zdania podbudowanego chociaż skromnym zasobem wiadomości.

Zgodnie z naszą tradycją obowiązującą w książeczkach z serii „Chemia dla Ciebie" postaram się i tu połączyć przyjemne z pożytecznym, to znaczy o korozji porozmawiamy zza laboratoryjnego stołu. A więc trochę wiadomości połączonych z doświadczeniami.

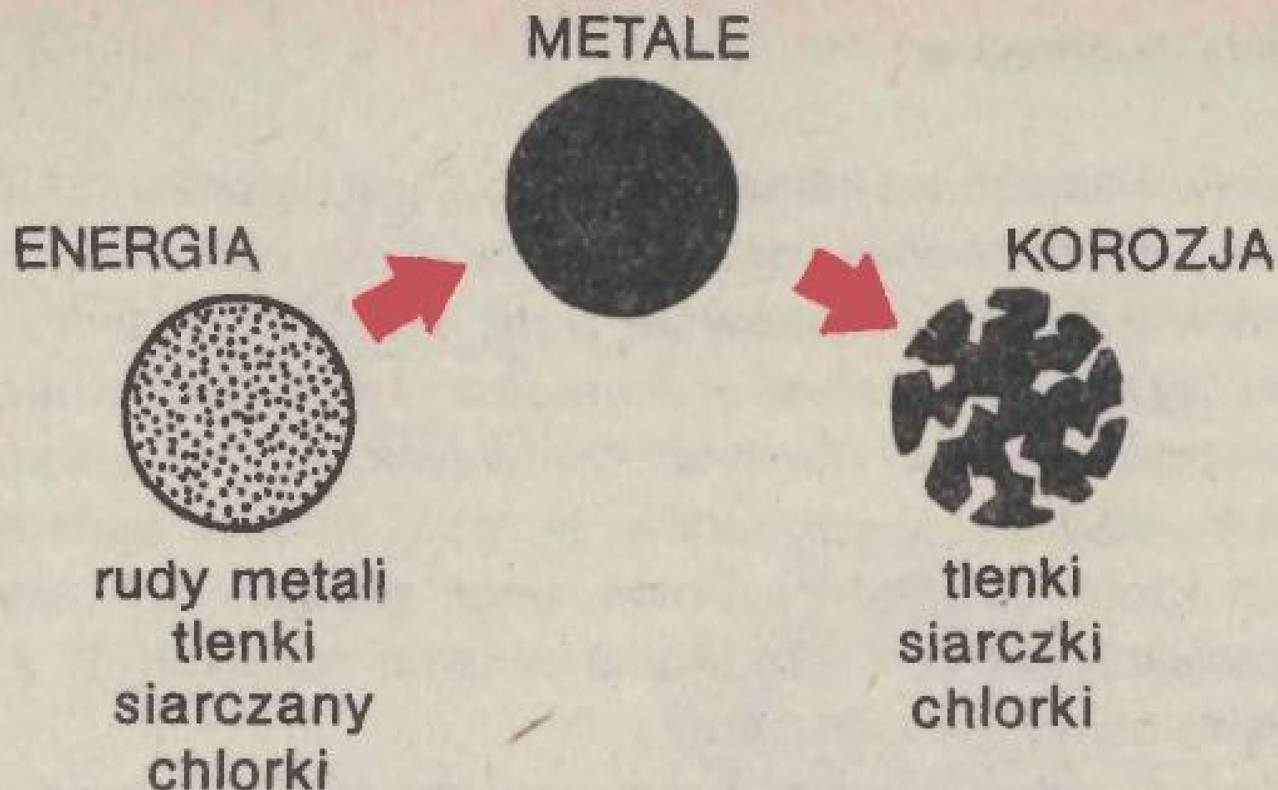
Skala problemu

Żniwo jakie zbiera korozja na świecie, jest ogromne. Szacuje się, że dziś rocznie korozja niszczy około 20% światowej produkcji metali. Zastanów się przez moment nad tą liczbą. Dotyczy to przede wszystkim wyrobów z żelaza i jego stopów, a więc przedmiotów stalowych i żeliwnych. Atakowanie przez korozję statków, samochodów, mostów, maszyn budowlanych i rolniczych, słupów wysokiego napięcia czy innych konstrukcji stalowych prowadzi do strat materialnych niemalże niewyobrażalnych.

Korozji, chociaż nieco wolniejszej, ulegają też i inne powszechnie w technice stosowane metale, jak np. cynk, cyna, kadm, miedź, nikiel, ołów czy wolfram.

Dlaczego metale korodują?

Poza nielicznymi wyjątkami, do których należą metale szlachetne jak złoto czy platyna, z punktu widzenia termodynamiki naturalnym stanem zdecydowanej większości popularnych metali, jest stan utleniony. Inaczej mówiąc, naturalną dążnością metali jest tworzenie związków chemicznych. Dlatego też poza złotem i platyną nie spotykamy nigdzie w przyrodzie metali w postaci czystej, lecz zawsze jako związki. Najczęściej są to tlenki, siarczki, chlorki czy siarczany metali. Zasada jest taka – im więcej energii włożymy w wyodrębnienie z rud danego metalu (żelaza, cynku czy glinu), tym łatwiej i szybciej przechodzi on w naturalną dla siebie postać utlenioną, czyli właśnie tlenki, siarczki, chlorki czy siarczany.



Właśnie takie **przechodzenie ze stanu metalicznego w stan utleniony nazywamy korozją.** Stymulatorami korozji metali, to jest czynnikami przyspieszającymi jej działanie są wilgoć, pyły oraz chemiczne zanieczyszczenia powietrza. Rozpuszczone w wodzie gazy oraz inne obecne w powietrzu zanieczyszczenia wytwarzają elektrolit. Elektrolit ten, wnikając w pory, szczeliny i zagłębienia powierzchni metali, powoduje powstawanie niezliczonej ilości mikroogniw elektrochemicznych. Powstające mikroogniwa to najbardziej zaciekły wróg metali – korozja elektrochemiczna. Ale też i zwykłe a nawet starannie oczyszczone i osuszone powietrze może powodować korozję metali. Sprawdź to doświadczalnie.

Za pomocą pilnika lub gruboziarnistego a następnie drobnoziarnistego papieru ściernego oczyść do połysku kawałeczki blachy lub drutu stalowego i miedzianego. Następnie tak oczyszczone przedmioty ujmij szczypcami i wprowadź do płomienia palnika gazowego. Już po paru minutach ogrzewa-

nia, początkowo jasne i lśniące powierzchnie ściemnieją i pokryją się nalotem. Grubość warstwy tego nalotu w dużej mierze zależy od temperatury płomienia oraz od czasu ogrzewania przedmiotu.



Analiza chemiczna składu tych nalotów wykaże, że są to tlenki, konkretnie tlenek żelaza i tlenek miedzi. A więc ogrzewanie metali, nawet w czystym i suchym powietrzu, wywołuje ich szybką korozję.

Dwa rodzaje korozji

Procesy korozji, w wyniku których zachodzi niszczenie metali, mogą mieć dwojaki charakter. Mamy więc do czynienia z
- **korozją chemiczną,**
- **korozją elektrochemiczną.**

Procesy korozji chemicznej zachodzą w środowiskach bezwodnych, najczęściej przy współudziale wysokich temperatur. Korozji chemicznej ulegają więc np. paleniska kotłów, układy wydechowe i turbiny silników spalinowych, dysze silników odrzutowych, jak też wszelkie metale ogrzewane w obecności reaktywnych gazów. Nie bagatelizując strat i szkód powodowanych wśród metali przez korozję chemiczną, możemy ją porównać do małego czambułu tatarskiego.

Pozostając przy tym porównaniu, korozji elektrochemicznej przypisać trzeba rolę potężnego ładunku termojądrowego.

Dotyczy to zarówno skutków, jak i zasięgu niszczącego działania korozji elektrochemicznej.

Co gorsza, radosna twórczość i beztroskie działanie człowieka sprawiają, że energie i zasięg ataków korozji elektrochemicznej narasta obecnie lawinowo. Przykładowo Ci podaję, że z wyprodukowanych w latach od 1890 do 1923 1800 mln ton stali, w tym samym przedziale czasu prawie połowa uległa zniszczeniu przez korozję. Natomiast wskutek wciąż wzrastającego zanieczyszczenia atmosfery, szybkość procesów korozji zwiększyła się na przestrzeni ostatnich lat aż trzykrotnie.

A więc dziś, w roku 1986, korozji ulega w ciągu roku tyle metalu, ile do czasów II wojny światowej uległo na przestrzeni około 25 lat.

Smutne to, ale niestety prawdziwe. Dlatego też Twoim obowiązkiem jako chemika eksperymentatora jest poznać wroga jak najlepiej, aby później tym skuteczniej go zwalczać.

Tylko o korozji chemicznej

Jak już wspomniałem, korozja chemiczna zachodzi w środowiskach bezwodnych. W warunkach naturalnych (ale oczywiście bez udziału wody) głównym czynnikiem wywołującym korozję chemiczną jest zawarty w powietrzu tlen. Pod jego działaniem żelazo zawarte w stalach czy żeliwie zaczyna stopniowo przechodzić w tlenek. Powstająca warstwa tlenków żelaza jest popękana i porowata, przez co tlen może wnikać coraz głębiej.

Inaczej wygląda sprawa w przypadku cynku, chromu czy

aluminium. Powstająca na powierzchni cynku warstewka tlenkowa jest bardzo szczelnie i silnie związana z podłożem. Po jej utworzeniu się w postaci białego nalotu, metal jest już skutecznie chroniony. Podobnie na powierzchni aluminium też samorzutnie powstaje ochronna warstewka tlenku. Warstewka ta jest cienka, bezbarwna i doskonale związana z podłożem. Jeszcze cieńsza, właściwie niewidoczna warstewka tlenkowa powstaje na powierzchni chromu.

A więc tlen i utlenianie nie zawsze są wrogami metali, często je nawet ratują. Dlatego też w technice bardzo często w celu chronienia metali przed korozją uciekamy się właśnie do ich silnego utlenienia. Weźmy tu jako przykład aluminium i jego stopy. Wytworzona samorzutnie na ich powierzchni warstewka tlenkowa chroni je skutecznie, ale tylko pod warunkiem nieobecności wilgoci. Z chwilą gdy pojawia się woda, korozja szybko dobiera się do metalu.

Na to więc, aby uniemożliwić korozji taki atak, musimy po prostu powstającą na aluminium powłokę tlenkową odpowiednio pogrubić. Zabieramy się do pracy.

Odporne na korozję, a przy tym dające się barwić niczym tkanina czy drewno, powłoki tlenkowe na aluminium wytwarza się za pomocą prądu elektrycznego.

W zasadzie pożądany jest tu prąd stały o napięciu 20 V. Jednak gdy brak Ci odpowiedniego prostownika (niestety pamiętaj, że prostowniki do ładowania akumulatorów samochodowych dają napięcie 12÷14 V) wówczas można zastosować prąd zmienny o napięciu 20÷30 V.

UWAGA: Do doświadczenia, które zaraz opiszę nie wolno Ci jest stosować prądu zmiennego bezpośred-

nio z sieci, a więc o napięciu 220 V. Konieczny jest transformator lub autotransformator, który obniży napięcie sieci z 220 do 20÷30 V.

Swoje doświadczenie wykonać możesz na kawałkach drutu, pręta lub blaszki aluminiowej. W zlewce na 250 cm^3 sporządź wodny 15% roztwór **kwasu siarkowego H_2SO_4**. Ponieważ rozpuszczeniu się kwasu w wodzie towarzyszy wydzielanie się znacznych ilości ciepła, powstający roztwór silnie się ogrzeje. Musisz go więc ostudzić do temp. 12÷15°C. W tym czasie drobnoziarnistym papierem ściernym wyczyść do połysku Twoje aluminiowe próbki. Następnie na ściankach zlewki zawieś naprzeciwko siebie dwa paski blachy czy też dwa kawałki drutu aluminiowego. Twoje próbki muszą być zanurzone co najmniej do połowy w roztworze kwasu siarkowego. Teraz obie próbki łączysz z prostownikiem lub transformatorem i włączasz prąd elektryczny.

Rozpocznie się elektroliza roztworu kwasu siarkowego. Jeżeli do pracy użyłeś prąd stały, to na **anodzie,** czyli próbce aluminiowej połączonej z dodatnim biegunem prostownika, zacznie się wydzielać tlen, natomiast na **katodzie,** to jest na próbce aluminium połączonej z ujemnym biegunem prostownika, wydzielać się będzie wodór.

A teraz uważaj. W przypadku, gdy próbki aluminium połączone będą z zaciskami transformatora, czyli gdy zastosujesz prąd zmienny, na obu próbkach przemiennie wydzielać się będzie tlen i wodór. Pod wpływem wydzielającego się podczas elektrolizy bardzo aktywnego, gdyż atomowego tlenu, zachodzi szybkie utlenianie aluminium, co prowadzi do tworzenia się warstewki **trójtlenku glinu Al_2O_3**.

W przypadku używania prądu stałego, elektrolizę prowadzisz przez 10 minut, a gdy stosujesz prąd zmienny – 20 minut. Przy użyciu prądu stałego warstewką Al_2O_3 pokrywa się tylko jedna Twoja próbka aluminium – anoda. Natomiast przy użyciu do elektrolizy prądu zmiennego, warstewka Al_2O_3 tworzy się na obu zanurzonych w roztworze kwasu siarkowego próbkach aluminiowych.

Po zakończeniu elektrolizy wyjmujesz próbki i bardzo dokładnie płuczesz je pod bieżącą wodą.

Próbkę aluminiową – anodę, lub dowolną próbkę, przy utlenianiu prądem zmiennym zanurzasz do wodnego barwnego roztworu. Do sporządzenia takiego rożtworu użyć możesz dowolny rozpuszczalny w wodzie roztwór barwnika, atrament lub też sole związków nieorganicznych, takie jak np. **nadmanganian potasu $KMnO_4$**, czy **dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$**. Roztwór wodny wymienionych substancji ogrzewasz do 70–80°C i zanurzasz w nim poprzednio utlenioną próbkę aluminium. Przekonasz się, że już po 3÷5 minutach Twoja próbka zabarwi się w sposób tak trwały, że nie pomoże nawet najdokładniejsze płukanie w wodzie.

Ponieważ wiem, że bardzo nie lubisz przyjmować wszystkiego „na wiarę" i że tkwi w Tobie odrobina sceptycyzmu, przekonaj się sam – naocznie, jak to jest z tym barwieniem aluminium. A więc zanurz teraz do tego samego co poprzednio barwionego roztworu ogrzanego do temperatury 70÷80°C blaszkę czy drut aluminiowy oczyszczony poprzednio do połysku papierem ściernym. Tak przygotowaną próbkę aluminiową mozesz nawet godzinami moczyć w barwnym roztworze bez jakiegokolwiek rezultatu. Po prostu aluminium nie pokryte warstewką tlenkową nie daje się w ogóle barwić.

W wykonanym poprzednio doświadczeniu spowodowaliśmy silną korozję aluminium. Tak wytworzona warstewka Al_2O_3 nie tylko daje się barwić na wszystkie kolory tęczy, ale jest świetną ochroną przed atakami korozji. Dlatego też w technice powszechnie jest dziś stosowane elektrolityczne utlenianie aluminium, zwane *anodowaniem* lub *eloksalacją*. Tą właśnie metodą chronione są bardzo skutecznie przed korozją wszelkie konstrukcje aluminiowe, jak np. samoloty, łodzie, elementy pojazdów, ściany osłonowe budynków. Te ostatnie, jak również wiele artykułów galanteryjnych i sprzętu domowego oraz turystycznego, są z zasady kolorowe. Po prostu wykorzystujemy specyficzne właściwości powłoki Al_2O_3, która umożliwia barwienie wyrobów aluminiowych na dowolny, pożądany kolor.

Tak więc na niektórych odcinkach umiemy już dziś zwalczać korozję jej własną bronią i przy okazji łączyć pożyteczne z estetycznym.

Wiesz już, że korozja chemiczna, atakuje metale w podwyższonych temperaturach. Nie oznacza to wcale, że korozja chemiczna nie zachodzi w zwykłej temperaturze otoczenia. Zachodzi również ale proces jest tak powolny, że zwykle uchodzi on naszej uwadze. W zdecydowanej większości przypadków chemiczna korozja metali polega na ich łączeniu się z tlenem, czyli polega na utlenianiu.

Sprawdź to doświadczalnie. W tym celu pasek blachy stalowej oczyszczony do połysku papierem ściernym ujmujesz szczypcami i wprowadzasz do utleniającej części płomienia palnika gazowego. Jeśli nie dysponujesz palnikiem gazowym, możesz pasek blachy stalowej wygrzewać w płomieniu kuchni gazowej. Pasek blachy musisz trzymać tuż ponad zewnę-

trznym stożkiem płomienia. W tym miejscu bowiem płomień uzyskuje najwyższą temperaturę, a ponadto, w tej właśnie części jest on najbogatszy w tlen. A więc są to idealne warunki dla korozji chemicznej; wysoka temperatura przy swobodnym dostępie powietrza.

Po paru minutach ogrzewania blaszkę wyjmujesz z płomienia studzisz i oglądasz. Łatwo jest zauważyć, że poprzedni jasny, metaliczny połysk zniknął, a powierzchnia blaszki pokryła się jakimś ciemnym nalotem. Z czego i jak powstał ten nalot?

Otóż ciemny nalot powstający na stali przy jej ogrzewaniu w obecności tlenu jest **tlenkiem żelaza (III) Fe_2O_3.** Tlenek ten zwiemy **zgorzeliną,** lub potocznie, ale niezbyt poprawnie – **zendrą**. Jeżeli ogrzewanie stali potrwa dużo dłużej, to po ostudzeniu zgorzelina tworzyć będzie odpadające łuski. – A jaka jest grubość powłoki zgorzeliny na mojej blaszce? – pytasz ciekawie.

Możesz to łatwo sam sprawdzić pod warunkiem, że dysponujesz możliwością zważenia swojej blaszki na wadze analitycznej. I tak, aby się przekonać jaka jest grubość warstewki zgorzeliny, wytnij z blachy stalowej prostokąt o łatwej do obliczenia powierzchni. Po dokładnym wyznaczeniu powierzchni płytki (oczywiście obustronnej) oczyść ją dokładnie, odtłuść acetonem, wysusz i zważ na wadze analitycznej. Następnie tak przygotowaną płytkę trzymaj w utleniającej części płomienia gazowego przez 20÷30 minut. Zaraz po ostudzeniu płytkę waż ponownie na wadze analitycznej.

Grubość warstwy zgorzeliny obliczasz ze wzoru:

$$X = \frac{a}{p \cdot d} \cdot \frac{c_1}{c_2}$$

gdzie:

X – grubość warstwy zgorzeliny
a – przyrost masy płytki po ogrzewaniu
p – powierzchnia płytki
d – gęstość zgorzeliny Fe_3O_4 (5,18 g/cm³)
c_1 – masa molowa Fe_3O_4 – 231,52
c_2 – masa molowa $2O_2$ – 64,0

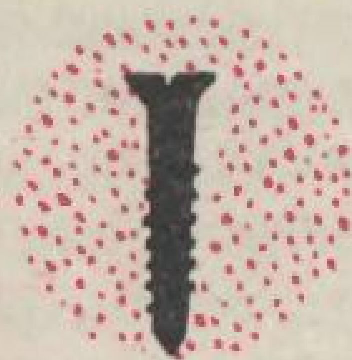
Wstawiając znane wielkości do równania otrzymasz

$$X = \frac{a}{p \cdot 5{,}18} \cdot \frac{241{,}52}{64}$$

Wynik końcowy, grubość warstwy zgorzeliny, w zależności od temperatury i czasu ogrzewania, wynosi od 0,001 do kilku milimetrów.

Wyobraź sobie teraz, że masz *zahartować* np. stalowy wałek do jakiegoś precyzyjnego mechanizmu. Cóż z tego, że tokarz wykonał element z maksymalną dokładnością wymiarów do 0,001 mm, jeżeli podczas ogrzewania, które musi stanowić jedną z faz procesu hartowania, stalowy przedmiot pokryje się 0,05 milimetrową czy nawet grubszą warstewką zgorzeliny? Gdy ją usuniemy, pierwotne wymiary wałka ulegną poważnym zmianom.

NH_3 lub N_2



Dlatego też aby nie dopuścić do zmiany wymiarów hartowanych przedmiotów stalowych, jak też podczas innych procesów obrabiania na gorąco, stosuje się tzw. **atmosfery ochronne.** Oto z pieca w którym ogrzewamy wyroby stalowe, wypieramy powietrze zawierające tlen i na jego miejsce wprowadzamy gaz

chemicznie, w stosunku do stali, bierny, a więc np. azot czy amoniak. Takie atmosfery ochronne stosowane są szeroko w przemyśle metalowym przy hartowaniu narzędzi i innych obróbkach termicznych.

Z punktu widzenia chemicznego, mechanizm korozji chemicznej jest następujący. – Zawarte w powietrzu cząsteczki tlenu w wyniku procesu zwanego *chemisorpcją,* przyczepiają się do powierzchni metalu. Następną fazę stanowi rozpad cząsteczek tlenu na pojedyncze atomy. W porównaniu z cząsteczkami tlenu, jego pojedyncze atomy są o wiele energiczniejsze, ba, nawet agresywne w stosunku do swego otoczenia. W przypadkach metalu atomy tlenu rozpoczynają z nim „handel" elektronami.

Biorąc pod uwagę wspomnianą już agresywność atomów tlenu, nie jest to handel zbyt uczciwy. Po prostu atomy tlenu odbierają atomom metalu elektrony, nie pytając ich wcale o zgodę. W wyniku takiego rabunku powstają ujemnie naładowane aniony tlenu O^{2-} i dodatnio naładowane kationy metalu M^{+}.

Przerywasz mi: – Nie wiem, jaki metal ma symbol M. Nie znajdziesz tego symbolu w *tablicy Mendelejewa.* Tak chemicy oznaczają na całym świecie metale. Wracam do tematu. Oba te składniki, to jest aniony tlenu i kationy metalu, tworzą warstwy tlenku metalu.

Dalsze losy metalu zależą ściśle od struktury warstewki tlenkowej. – Spory wpływ wywiera tu też i temperatura. I tak powstająca na powierzchni żelaza warstewka tlenkowa jest silnie porowata i luźno związana z podłożem. Dlatego też tlen z powietrza może swobodnie dalej przenikać przez taką warstewkę i reagować z metalem. Jeżeli przedmiot żelazny ogrze-

wamy w powietrzu to, dzięki zwiększaniu się energii atomów tlenu, ich ataki na atomy żelaza stają się bardzo gwałtowne. Tym właśnie tłumaczymy tworzenie się zgorzeliny.

Widzę, że masz jakieś wątpliwości. No, powiedz o co chodzi? Aha, pragnąłbyś podobnie jak w przypadku aluminium, tak teraz i w stali zwalczyć korozję jej własną bronią. Myśl jest w zasadzie dobra, ale w przypadku stali nie będzie to takie łatwe. Jak pamiętasz powłoki tlenkowe na aluminium były zwarte i doskonale związane z podłożem. Tymczasem zgorzelina jest pulchna, porowata i złuszcza się ze stali, a więc nie może skutecznie jej chronić przed dalszą korozją.

Ale ogrzewanie w płomieniu nie jest na szczęście jedyną drogą, na której umiemy wytwarzać powłokę tlenkową na stali. Możemy tego dokonać i dokonujemy na co dzień w technice za pomocą gorących roztworów o silnie alkalicznym odczynie, zawierających ponadto substancje utleniające. Powstające w takich roztworach powłoki tlenkowe na stali są gładkie, błyszczące, zwarte, świetnie związane z podłożem i dlatego stanowią niezłe zabezpieczenie przeciwkorozyjne. Z uwagi na czarną barwę zabieg taki zwie się powszechnie *czernieniem stali.*

Warto abyś i Ty poznał ten prosty sposób walki z korozją. Czernienie stali prowadzi się w roztworze zawierającym

wodorotlenek sodu	$NaOH$	–	65 g
azotan sodu	$NaNO_3$	–	6 g
azotyn sodu	$NaNO_2$	–	20 g
woda do objętości		–	100 cm^3

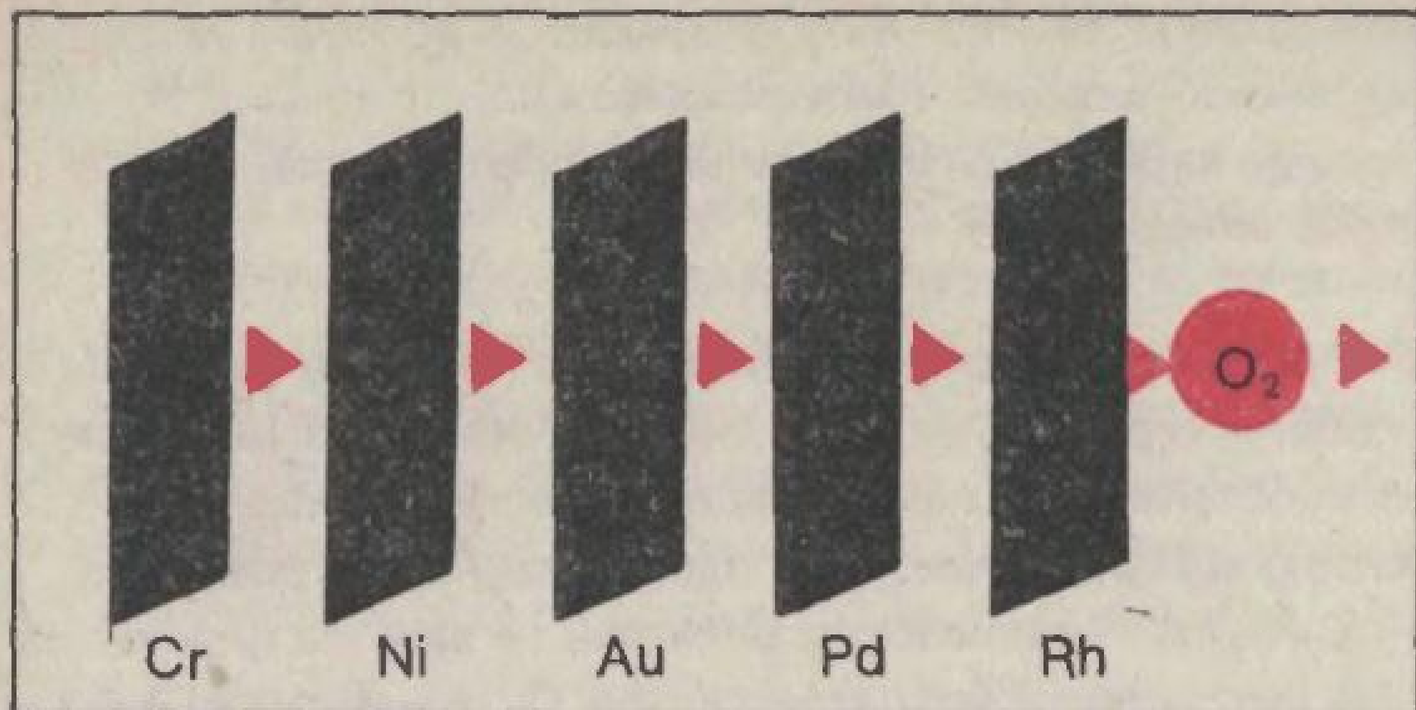
UWAGA: Jak widzisz z podanego składu, **kąpiel taka jest bardzo silnie żrąca,** a na dodatek będzie trzeba ją ograć do

temperatury 140°C. Dlatego **musisz pracować w okularach ochronnych i w rękawiczkach.** Naczynie do tego rodzaju kąpieli musi być stalowe. A więc pamiętaj – *żadnego szkła ani porcelany.*

Suche i czyste przedmioty stalowe zanurzasz na drucie w podanej kąpieli, ogrzanej do 140°C na około godzinę. Następnie poczerniony przedmiot stalowy płuczesz bardzo dokładnie wodą, suszysz, a następnie natłuszczasz lekko pokostem.

Tak otrzymana powłoka tlenkowa na stali ma grubość ok. 0,8 µm i tworzy ją **magnetyt Fe_3O_4** o specjalnej bardzo zwartej budowie. Z kolei inne metale, np. cynk, co prawda też ulegają atakom tlenu, ale po utworzeniu się warstewki korozji grubości ok. 1 µm, dalszy proces jest już zahamowany. Dzieje się tak dlatego, że 1-mikrometrowa warstewka tlenku cynku jest już tak szczelna, że nie ma mowy, aby tlen mógł przeniknąć w głąb i zaatakować cynk. Podobnie jak cynk, zachowują się i inne metale: kadm, ołów, czy miedź. Powstająca na tych metalach warstewka tlenkowa chroni je co prawda przed dalszymi atakami tlenu, ale powierzchnie tracą swój metaliczny połysk.

Są jednak i inne metale, które – jak wiemy z doświadczenia – całymi latami potrafią zachować swój metaliczny połysk. Pomijając przedstawicieli rodu szlachetnych (jak złoto czy platyna), które z racji swej wielkiej bierności chemicznej z tlenem nie reagują, do metali zachowujących swój charakterystyczny połysk należy również chrom, nikiel, tytan, pallad i rod. I te metale co prawda też ulegają atakom tlenu, ale tworząca się warstewka tlenku jest tak cienka, że nie wpływa widocznie na właściwości optyczne. Dzieje się tak dlatego, że



na powierzchni chromu, niklu, tytanu, palladu czy rodu powstaie warstewka tlenkowa grubości 0,01 µm. Ta cienka warstewka jest mimo to wyjątkowo zwarta i szczelna. Sprawia ona, że atomy tlenu, nie mówiąc już o cząsteczkach, nie mogą przez taką warstewkę przeniknąć, a tym samym metal jest chroniony przed dalszymi atakami tlenu. Jak skuteczna jest ta ochrona mogą świadczyć lśniące jak lustro powierzchnie przedmiotów metalowych pokrytych powłokami np. chromu. Dziesiątki lat opierają się one skutecznie atakom tlenu.

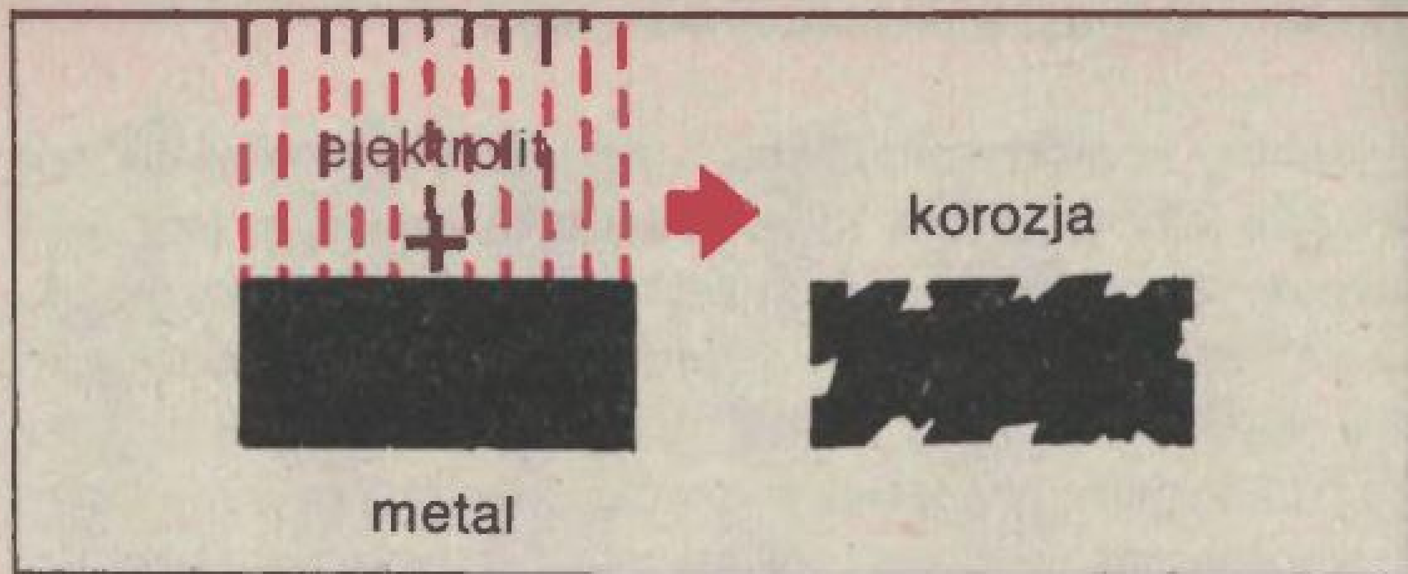
O metalach takich jak chrom, nikiel, pallad, tytan czy rod mówimy, że pod wpływem tlenu ich powierzchnie ulegają *pasywacji* czyli **po utworzeniu się bardzo cienkiej warstewki tlenku, stają się odporne na dalsze ataki korozji chemicznej.**

Baczny obserwator zjawisk otaczającego nas świata, taki właśnie jak Ty, może a nawet powinien zgłosić w tej chwili stanowczy protest. Powiedziałem bowiem wyraźnie, że powierzchnie chromu pokryte cieniutką warstewką tlenku, chronią skutecznie całymi latami metal przed dalszymi atakami korozji. Tymczasem życie codzienne, a zwłaszcza wygląd otaczających nas przedmiotów, stanowczo temu zaprzecza.

Komu bowiem obcy jest widok pordzewiałych czyli skorodowanych zderzaków samochodowych, kołpaków kół, kierownic rowerowych czy tłumików motocyklowych. A przecież wszystkie te części i setki tu nie wymienionych, ale powszechnie znanych, pokryte były bezspornie powłokami chromu. Ba, co gorzej, pokryte zostały chomem zaledwie rok czy dwa lata temu. Gdzież więc ta ochronna rola warstewki tlenkowej? Tak, mój kochany, wysunięte zarzuty są bardzo poważne, ale nie wolno Ci zapominać, że oprócz korozji chemicznej istnieje jeszcze, działa i zbiera nad wyraz obfite żniwo – korozja elektrochemiczna.

Gdyby nie ona, pasywne warstewki tlenków powstające na chromie, niklu, tytanie, rodzie czy palladzie, chroniłyby latami metaliczny połysk ich powierzchni. O tym, że tak jest naprawdę może świadczyć wygląd niklowanych czy chromowanych wyrobów sprzed wielu lat, przechowywanych przez cały czas w pomieszczeniach suchych i ciepłych.

Sam miałem niedawno okazję oglądania ręcznej maszyny do szycia z końca ubiegłego stulecia, w której części niklowane i chromowane zachowały do dziś swój pierwotny blask i połysk. Tak, ale maszyna do szycia przebywała zawsze w



suchych i ciepłych pomieszczeniach. Natomiast zderzak samochodowy czy tłumik motocyklowy są bezustannie zwilżane przez deszcze, wodę z ulic, śnieg czy błoto. Właśnie obecność wody wraz z rozpuszczonymi w niej różnymi związkami nieorganicznymi, jak np. kwasy i sole, czyli obecność elektrolitów, stanowi kolebkę, albo inaczej – wylęgarnię dla korozji elektrochemicznej. Krótko mówiąc, ten rodzaj korozji **atakuje metale zawsze wtedy, gdy zanurzone są one lub nawet zwilżane elektrolitami.**

Jesteś zdania, że tego rodzaju korozja powinna należeć do rzadkości. – No co, czy tak na co dzień przedmioty stalowe polewane są albo stykają się z elektrolitami? – pytasz. Niestety tak. Ponieważ wydaje Ci się to wprost nieprawdopodobne, wykonaj takie krótkie doświadczenie.

Do szklanki czy małego słoika nalej destylowaną wodę lub wodę uzyskaną ze stopionego szronu z domowej lodówki. Woda taka jest bardzo czysta, nie zawiera soli ani kwasów, a więc i nie przewodzi prądu elektrycznego. W naczyniu z taką wodą zawieś na przeciw siebie w odległości 2÷3 cm dwie blaszki – cynkową i miedzianą. Blaszki przed zanurzeniem



dodaj NaOH
lub inne sole

elektrolit

musisz dokładnie oczyścić do połysku papierem ściernym, a następnie odtłuścić acetonem lub rozpuszczalnikiem nitro. Tak oczyszczone i odtłuszczone blaszki połącz z drucikami miedzianymi, umieść w wodzie i druciki połącz z czułym woltomierzem.

Miernik nic nie wykaże, bo w obwodzie nie płynie prąd elektryczny. A nie płynie dlatego, że warstwa czystej wody nie przewodzi prądu elektrycznego.

A teraz nic nie zmieniając w układzie, do wody w naczyniu dodaj jedną z niżej podanych substancji:
- 2÷3 g chlorku sodu, czyli soli kuchennej,
- 2÷3 g azotanu amonu, czyli saletry amonowej,
- 2÷3 g azotanu potasu, czyli saletry potasowej,
- 2÷3 g kwasu siarkowego,
- 2÷3 g kwasu azotowego.

Dodanie każdej z podanych substancji z osobna spowoduje wychylenie się strzałki woltomierza, co świadczy, że w obwodzie płynie prąd elektryczny. A płynie dlatego, że każda z wymienionych substancji nadaje wodzie przewodnictwo elektryczne. Inaczej mówiąc Twoje dwie blaszki zanurzone są teraz w elektrolicie. – No dobrze, ale co mają wspólnego dwie blaszki i elektrolit z korozją? – wołasz.

Bardzo wiele. Gdzie jest elektrolit i metal, czy dwa różne metale, tam musi być i korozja elektrochemiczna.

Wymienione substancje podałem przypadkowo. – Sól kuchenna służy, niestety, zimą do posypywania ulic, obie saletry, to popularne nawozy sztuczne. Z kolei kwas siarkowy i azotany tworzą się w powietrzu z wody i gazów spalinowych, opuszczających kominy i rury wydechowe pojazdów, gazów, zawierających tlenki siarki i tlenki azotu. Każda z tych substan-

cji rozpuszczona w wodzie stanowi elektrolit przewodzący prąd elektryczny. Wykonaj zaproponowane doświadczenie, a ułatwi Ci to za chwilę bliższe zapoznanie się z korozją elektrochemiczną.

A teraz postaraj się odpowiedzieć mi na pytanie: czy istnieje jakaś analogia bądź związek pomiędzy roztwarzaniem się blaszki cynkowej w kwasie, czy rdzewieniem stalowej rury wodociągowej, a energią elektryczną czerpaną z akumulatora, bateryjki kieszonkowej lub sieci oświetleniowej. Milczysz i kręcisz głową na znak, że nie.

A jednak związek taki i to związek bezpośredni istnieje. Nie koniec na tym. Żarówka elektryczna zasilana z baterii lub z akumulatora świeci tylko dlatego, że właśnie w baterii i akumulatorze zachodzą procesy korozji. Nie wymagaj jednak, aby każdy korodujący kawałek metalu świecił – biedne byłyby wtedy nasze oczy, a na całej kuli ziemskiej panowałby nieustannie oślepiający blask.

Nie wdając się chwilowo w zawiłą istotę procesów korozji elektrochemicznej stwierdzę jedynie, że towarzyszy jej zawsze przepływ prądu elektrycznego. Z drugiej jednak strony wiesz, że prąd elektryczny jest to uporządkowany ruch **elektronów,** czyli cząstek materii obdarzonych ładunkiem ujemnym. Nie ma jednak dymu bez ognia. Skoro są gdzieś elektrony, to oczywiście muszą być i dodatnio naładowane cząstki materii, zwane ogólne **kationami.**

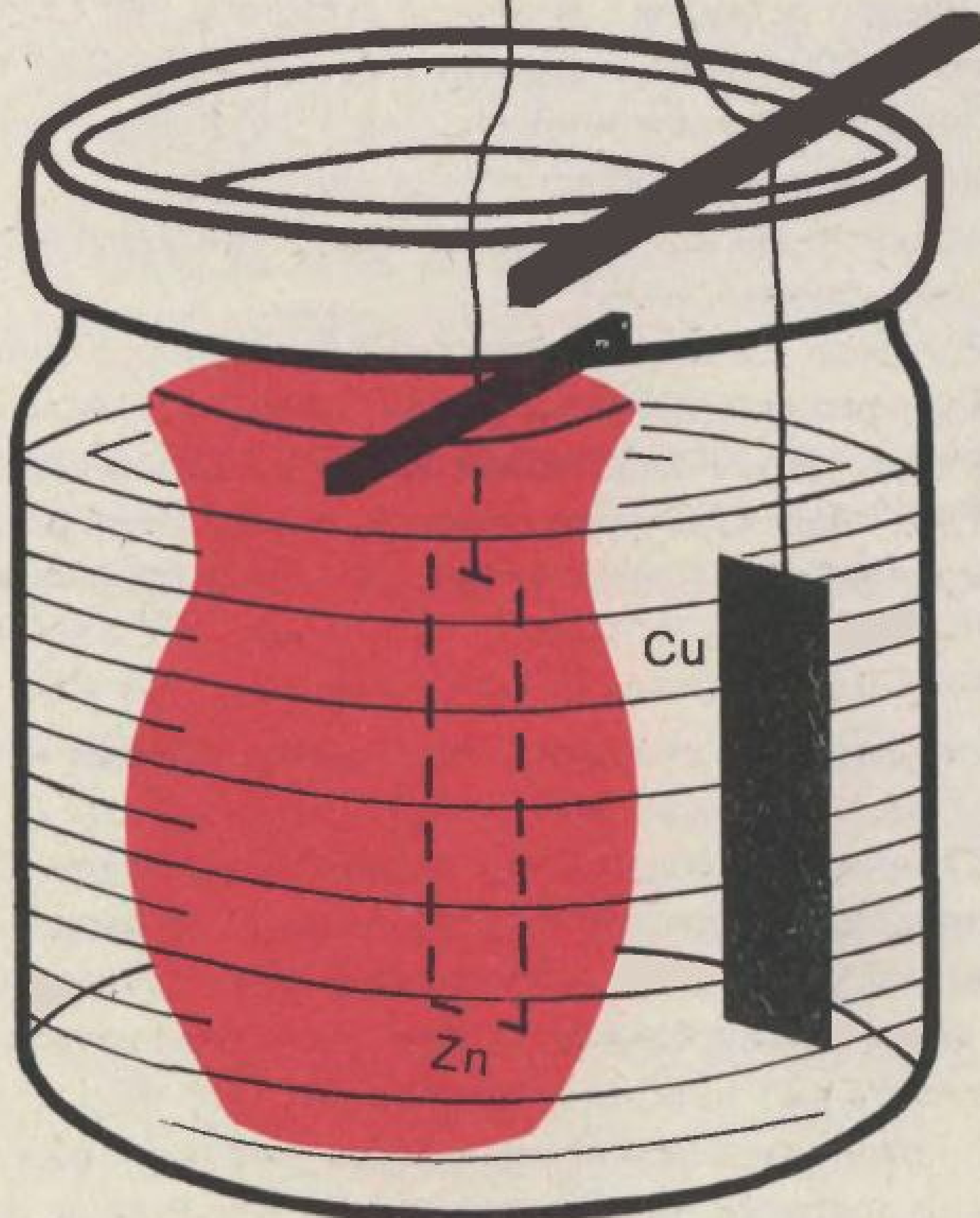
Metale, które jak wiesz tworzą sieć krystaliczną, zbudowane są z dodatnio naładowanych jonów rozmieszczonych regularnie w sieci krystalicznej oraz z pewnej liczby elektronów swobodnych. Właśnie te swobodne elektrony odpowiedzialne są za przewodnictwo elektryczne metali.

Z kolei drugim koniecznym czynnikiem korozji elektrochemicznej są elektrolity. Z poprzednich doświadczeń już wiesz, że czysta, ale naprawdę taka zupełnie czysta woda, prądu elektrycznego nie przewodzi. Wystarczy jednak rozpuścić w niej odrobinę jakiejkolwiek soli czy kwasu, aby natychmiast zaczęła przewodzić. I tu dochodzimy do sedna sprawy. – Otóż **woda powoduje dysocjację elektrolityczną wielu związków, czyli ich rozpad na samodzielnie bytujące kationy i aniony.** Taki roztwór zdysocjowanej substancji, zwany elektrolitem, odgrywa decydującą rolę w procesach korozji elektrochemicznej.

Ogniwo Daniella

Do doświadczenia, które teraz wykonasz, potrzebne jest niewielkie naczynie porowate, np. mały wazonik czy doniczka z niepolewanej gliny. Wazonik taki napełnij 10 ÷ 15% roztworem **siarczanu cynku $ZnSO_4$** i zanurz w nim jako elektrodę blaszkę cynkową. Wazonik z roztworem $ZnSO_4$ wstaw do większego naczynia szklanego np. słoika, który napełniasz 10 ÷ 15% roztworem **siarczanu miedzi (II) $CuSO_4$**. Na brzegu zewnętrznego większego naczynia zawieszasz drugą elektrodę – blaszkę miedzianą. Po zmontowaniu takiego układu nic się nie dzieje, ponieważ panuje stan równowagi. Ten stan równowagi zostanie jednak brutalnie zakłócony, gdy obie elektrody, to jest blaszkę miedzianą i cynkową połączysz przewodami z żaróweczką.

Przewodami tymi popłynie prąd, strumień elektronów, czego objawem będzie zaświecenie się żaróweczki. Elektrony


OGNIWO DANIELLA
w wazoniku
10–15% $ZnSO_4$
w słoiku
10–15% $CuSO_4$
Cu
Zn

podążają od płytki cynkowej, na której jest ich nadmiar do płytki miedzianej, gdzie istnieje na nie wielkie zapotrzebowanie. Odprowadzanie elektronów z blaszki cynkowej umożliwia jonom metalu Zn^{2+} swobodne przechodzenie do roztworu. Z kolei w drugiej połówce naczynia, dzięki dopływowi do blaszki miedzianej elektronów, następne z kolei jony (kationy) miedzi Cu^{2+} mogą osiąść na blaszce i przekształcić się w obojętne atomy metalu.

Opisane naczynie z porowatą przegrodą jest to znane od przeszło 100 lat *ogniwo galwaniczne typu Daniella*. W wyniku połączenia przewodnikiem blaszki cynkowej z miedzianą, ogniwo staje się źródłem energii elektrycznej.

Zastanów się, czy w pracującym ogniwie Daniella zachodzi istotnie proces korozji?

Ponieważ zwlekasz z odpowiedzią, zrobię to sam. Oczywiście, przecież blaszka cynkowa ulega roztwarzaniu, przy czym procesowi temu towarzyszy przepływ prądu elektrycznego. Masz tu więc do czynienia z klasycznym przykładem korozji elektrochemicznej, bowiem metal ulega utlenieniu.

Kwas przeciw cynkowi, czyli mikroogniwa

Czy cynk roztwarza się w kwasach? Na pytanie to nawet przedszkolak chemiczny uśmiechnie się. Tym bardziej Ty mówisz: – Cóż to za pytanie? Przecież wiadomo, że cynk wrzucony do naczynia z kwasem solnym, siarkowym czy azotowym, roztwarza się i to bardzo gwałtownie. A do tego towarzyszy temu obfite wydzielanie się wodoru oraz silne rozgrzewanie całego roztworu. Tak, to prawda i o tym możesz się łatwo

przekonać doświadczalnie. Ale nie zapominaj, że mamy tu do czynienia z cynkiem, no, powiedzmy niezbyt czystym. I wielki by Cię spotkał zawód, gdybyś do naczynia np. z kwasem siarkowym wrzucił kawałeczek spektralnie czystego cynku. Cynk o takiej czystości jest niemal całkowicie odporny na działanie kwasu. Czy w ogniwach galwanicznych z jednej elektrody możemy otrzymać prąd elektryczny? Oczywiście nie. Muszą istnieć do tego dwie elektrody. Tak właśnie jest z zupełnie czystym cynkiem zanurzonym w kwasie. Natomiast cynk jakim się posługujemy na co dzień zawiera zawsze minimalne ilości domieszek takich metali jak żelazo, antymon, bizmut czy miedź. Właśnie cząstki tych metali rozproszone w całej masie cynku podczas działania kwasu tworzą wraz z cynkiem setki i tysiące maleńkich ogniw galwanicznych, zwanych *mikroogniwami*.

Skutkiem działania każdego takiego mikroogniwa jest tworzenie się kraterów wydzielających pęcherzyki wodoru, przy czym cynk ulega roztwarzaniu. – No dobrze – pytasz – ale skoro działają mikroogniwa, to musi powstać i energia elektryczna. Cóż się z nią dzieje podczas roztwarzania cynku? Następują krótkie spięcia.

– To jeszcze nie jest odpowiedź zadawalająca – twierdzisz. Przecież wiadomo, że energia jest niezniszczalna. Podczas zwykłego zwarcia elektrycznego mamy iskrę i wyzwala się wiele energii cieplnej. Może więc...

A tak, zgadza się, warstwa elektrolitu przy blaszce cynkowej jest wyraźnie cieplejsza. Po paru minutach energicznego roztwarzania się cynku cały roztwór jest już wyraźnie ciepły, niemal gorący. Wytwarzana przez ogniwa lokalna energia

elektryczna wcale nie ginie, lecz zamienia się w ciepło. A teraz usystematyzujmy sobie zdobyte wiadomości.

Przyczyną samorzutnego roztwarzania się cynku w kwasie są występujące w nim zawsze zanieczyszczenia innymi metalami. Cząstki tych obcych metali tworzą łącznie z elektrolitem liczne *lokalne ogniwa galwaniczne.* Im więcej powstaje takich mikroogniw, tym szybciej i energiczniej roztwarza się cynk. Ponieważ reakcji roztwarzania towarzyszy przepływ prądu elektrycznego (powodującego ogrzewanie elektrolitu), masz więc do czynienia z typowym przykładem korozji elektrochemicznej. Właśnie owe setki, a często i tysiące mikroskopijnych ogniw lokalnych jest to niepozorna, lecz najgroźniejsza broń korozji elektrochemicznej.

O szlachetności metali

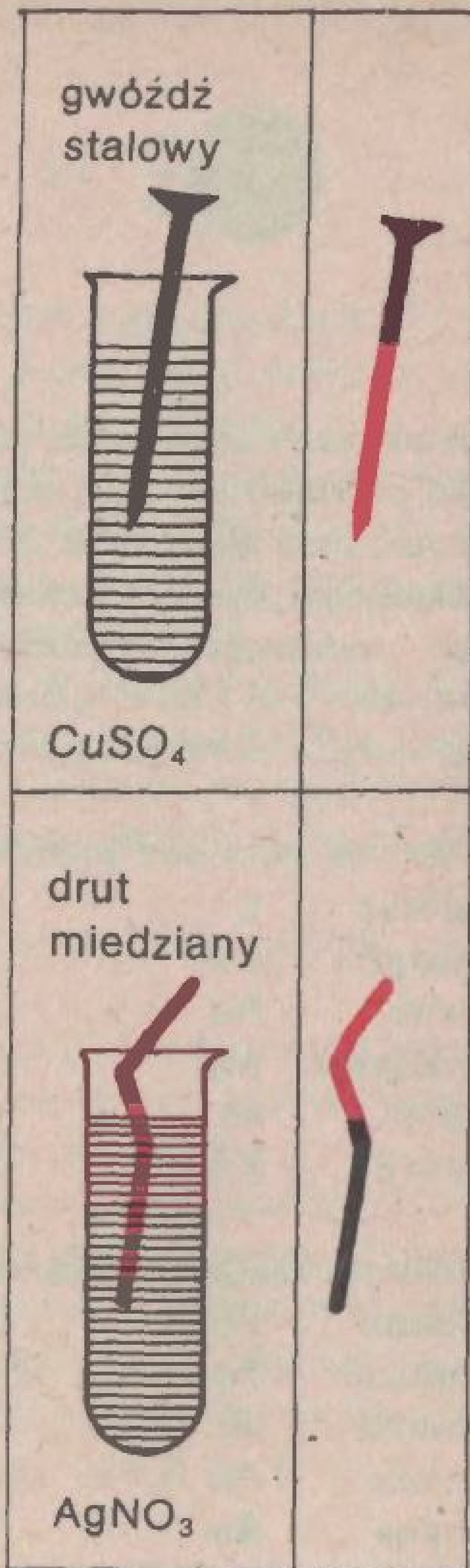
Dlaczego w ogniwie galwanicznym Daniella cynk a nie miedź ulega roztworzeniu? Na pytanie to jeszcze chwilowo nie umiesz udzielić odpowiedzi. Wykonaj więc tymczasem doświadczenie.

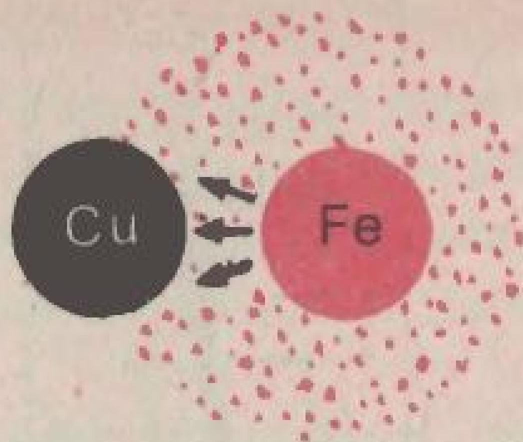
Do probówki z wodnym roztworem **siarczanu miedzi** (II) **$CuSO_4$** zanurz oczyszczony papierem ściernym do połysku, stalowy drut czy gwóźdź. Już po paru sekundach zauważysz, że stalowy przedmiot pokryje się warstewką czerwonej metalicznej miedzi. Z kolei do probówki zawierającej wodny roztwór **azotanu srebra $AgNO_3$** zanurz wyczyszczony do połysku papierem ściernym drut miedziany. Tym razem zaobserwujesz łatwo iż czerwonomiedziana barwa drutu zniknie, a za to pojawi się matowomleczny kolor srebra.

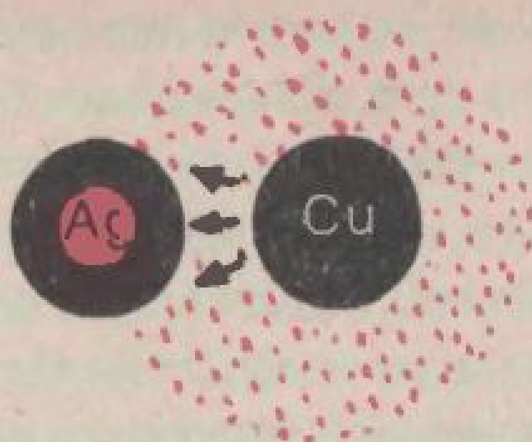
I tak do pierwszego pytania o cynk dołączam następne: – Dlaczego miedź osadza się na stali? i analogiczne: – dlaczego z kolei srebro osadza się na miedzi? Nie słyszę odpowiedzi. Natomiast moja tymczasowa odpowiedź brzmi: – mamy tu do czynienia z różną szlachetnością metali. Takie metale jak sód i potas roztwarzają się nie tylko w kwasach, lecz nawet w czystej wodzie. Roztwarzalność innych metali w kwasach maleje w kolejności: bar, magnez, glin, cynk, żelazo, cyna.

A czy srebro, złoto i platyna roztwarzają się w kwasach? – Zdecydowanie źle, o tym wie każdy. Ale dlaczego tak się dzieje? – Bo są to metale szlachetne – odpowiadasz.

Zgoda, ale tak na prawdę to ostatnie określenie nic a nic nie wyjaśnia. Jest już mocno przestarzałe, zwyczajnie zdezaktualizowane. Na szczęście bowiem do mi-







nionej przeszłości należą czasy, kiedy to przywilejem, ba niejako obowiązkiem ludzi dobrze urodzonych, owych szlachetnych, było nieróbstwo. Z tych to właśnie czasów pochodzi określenie „metale szlachetne" dla zaakcentowania ich „wysoko urodzonego" nieróbstwa chemicznego. Badając łatwość roztwarzania i przechodzenia poszczególnych metali w stan jonowy, możemy je podzielić na 3 wyraźne grupy:

Metale najmniej szlachetne, najaktywniejsze

potas	**K**
wapń	**Ca**
sód	**Na**
magnez	**Mg**
glin	**Al**
cynk	**Zn**

Metale średnioszlachetne, średnio aktywne

kadm	**Cd**
żelazo	**Fe**
nikiel	**Ni**
ołów	**Pb**
cyna	**Sn**

Metale szlachetne, bardzo mało aktywne

miedź	**Cu**
srebro	**Ag**
złoto	**Au**
platyna	**Pt.**

Do podobnego uszeregowania metali dojdziemy badając ich zachowanie się w roztworach soli innych metali. Jeżeli np. do roztworu soli miedzi zanurzysz przedmiot żelazny, cynkowy czy aluminiowy, to natychmiast pokryje się on cieniutką warstewką miedzi. W tym samym czasie równoważna ilość żelaza, cynku czy glinu przejdzie do roztworu. Proces taki nazywamy **wypieraniem jednego metalu przez drugi.**

Czy zachodzi on jednak również w kierunku przeciwnym? To znaczy, czy pałeczka miedziana zanurzona w roztworze soli cynku lub aluminium pokryje się warstewką któregoś z tych metali? – Nie! Wypieranie z roztworu zachodzi tylko w jednym kierunku. – **Metal mniej szlachetny wypiera metal bardziej szlachetny.** Proces odwrotny natomiast jest niemożliwy.

Chemika nie zadowala jednak takie jakościowe określenie rozpuszczalności metalu. Pragnie on wyrazić te właściwości metalu w sposób ilościowy. Służy do tego tzw. **potencjał standardowy** czyli **napięcie elektryczne ustalające się pomiędzy płytką metalu a roztworem jego soli.** Potencjały standardowe metali wyznacza się względem potencjału standardowego tzw. *elektrody wodorowej,* który przyjmuje się umownie za równy zeru. Wartość potencjałów standardowych metali pospolitych i wodoru podaję Ci w poniższej tabelce:

Metal	Potencjały standardowe [V]
lit	−3,04
potas	−2,94
wapń	−2,87
sód	−2,71
magnez	−2,37
glin	−1,66
mangan	−1,18
cynk	−0,76
chrom	−0,74
żelazo	−0,44
nikiel	−0,25
ołów	−0,13
wodór	0,00
miedź	+0,34
srebro	+0,80
rtęć	+0,85
platyna	+1,20
złoto	+1,50

Teraz jest już wszystko jasne. Metal o potencjale niższym wypiera z roztworu metal o potencjale wyższym, a z kolei aktywność powstających ogniw galwanicznych zależy od różnicy potencjałów tworzących takie ogniwo metali.

Zaczynamy walkę

Zapoznam Cię teraz z praktycznymi metodami walki z korozją elektrochemiczną, a przy okazji prześledzimy wspólnie zdradzieckie działanie tego wroga metali.

Zaczynam od przypomnienia, że podstawowym **warunkiem działania korozji elektrochemicznej jest zetknięcie się metalu z elektrolitem.** Wtedy powstają setki i tysiące mikroogniw galwanicznych zwanych *ogniwami korozyjnymi*. O ile jednak powstawanie ogniw galwanicznych w przypadku zanurzenia dwu różnych metali w elektrolicie jest oczywiste i zrozumiałe, to trudno Ci uwierzyć, że ogniwa takie powstają, i to nagminnie na mostach, samochodach, słupach trakcyjnych czy innych metalowych konstrukcjach. Zadajesz więc zaraz pytanie: – Skąd tam się bierze elektrolit? Tak, możesz jeszcze zrozumieć, że samochody przechodzą zimne natryski elektrolitem, który stanowi rozpuszczona w wodzie sól kamienna i inne chemiczne preparaty stosowane do topienia śniegu.



kropla deszczu + NO + CO_2 + SO_2 = elektrolit

Chcesz wiedzieć, kto i czym polewa czy spryskuje stojące w polu słupy czy anteny na dachach? – No właśnie – mówisz – przecież zwilża je tylko deszcz. Niestety tak nie jest, a ściślej biorąc – już tak nie jest. Nie zapominaj, że miliony pojazdów i tysiące kominów fabrycznych nasyca atmosferę związkami węgla, siarki i azotu. Te gazy rozpuszczone w kroplach deszczu opadają na ziemię jako co prawda rozcieńczone, ale jeszcze i tak bardzo aktywne kwasy: węglowy, siarkowy, azotowy, czyli jako mocne elektrolity. Bez przesady można powiedzieć, że wszelkie metale przebywające w otwartej przestrzeni są dziś prawie stale zwilżane elektrolitami. Bo nie zapominaj, że na metalach bardzo chętnie skrapla się rosa. Gdy dodamy jeszcze do tego ogromne zapylenie powietrza, to zrozumiesz, jak często metale przebywające na otwartej przestrzeni są obłożone mokrym kompresem nasyconym elektrolitem. Na efekt nie trzeba długo czekać – korozja zbiera coraz obfitsze żniwo.

Najstarsza metoda

Nastarsza metoda walki z korozją, stosowana zresztą z różnym powodzeniem po dziś dzień, polega na możliwie **jak najdokładniejszym odizolowaniu metalu od działania czynników atmosferycznych,** a więc po pierwsze od nasyconej elektrolitem wilgoci. Efekt taki możemy osiągnąć różnymi metodami. Sprawdzimy to doświadczalnie.

Pasek stalowej blachy lub drutu czyścisz do połysku drobnoziarnistym papierem ściernym i tniesz na cztery kawałki. Jeden kawałek pokryj bezbarwnym lakierem nitrocelulozowym, np. Caponem, służącym do malowania parkietów przed

zasadniczym pokryciem Chemosilem. Drugi kawałek blachy pokrywasz pokostem, trzeci czarną farbą asfaltową lub bitumiczną, wreszcie kawałek czwarty dla celów porównawczych pozostawisz w stanie pierwotnym. Teraz do dużego szklanego słoja nalej na dno 100 cm^3 wody. Następnie na nitkach czy żyłkach zawieś Twoje kawałki blachy czy drutu tak, aby znajdowały się tuż nad lustrem wody, ale jej nie dotykały. Jeżeli jesteś bardzo niecierpliwy i parodniowe oczekiwanie na wynik doświadczenia wydaje Ci się wiecznością, to do wody w słoju dodaj $2 \div 3$ cm^3 kwasu solnego.

Po zawieszeniu czterech próbek, słój nakryj. Z łatwością zauważysz, że już następnego dnia próbka w stanie pierwotnym (niczym nie pokryta) ściemnieje i pokryje się rdzawym nalotem. Następnie widocznej korozji ulegnie próbka pokryta lakierem nitrocelulozowym, a dopiero po wielu dobach – próbka powleczona pokostem. Natomiast próbka zabezpieczona farbą asfaltową lub bitumiczną oprze się korozji przez wiele tygodni. Jak



łatwo się domyślić, Twój słój spełnił rolę komory korozyjnej. Dzięki otwartemu lustru wody, panowała w nim wilgotność prawie nasycona, a ponadto atmosferę słoja wypełniały żrące pary chlorowodoru. Nic więc dziwnego, że na Twoich próbkach zjawiły się szybko ślady korozji.

Zachowania się próbki niczym nie pokrytej komentować nie muszę. Wyraźny natomiast zawód sprawiła Ci próbka pokryta lakierem nitrocelulozowym. Jak wykazało doświadczenie, lakier ten bardzo słabo chroni metal przed korozją. Niestety, tak jest w rzeczywistości. Lakier nitrocelulozowy wytwarza na metalu cieniutką, a co gorsza, silnie porowatą powłokę. Dlatego też takie powłoki spełniają przede wszystkim rolę dekoracyjną, a w znikomym tylko stopniu rolę ochronną. Z kolei powleczenie pokostem jest lepsze od lakieru nitrocelulozowego, ale i ono nie jest w pełni skuteczne. O skuteczności możemy mówić dopiero w przypadku farby asfaltowej bądź bitumicznej!

Ogólnie biorąc najprostsza i najstarsza metoda ochrony metali przed korozją polega na ich możliwie jak najlepszym odizolowaniu od atmosfery. Im owa izolacja jest pełniejsza, tym skuteczniej chroniony będzie metal. A więc farba czy lakier stosowany do malowania metalu musi się z nim dobrze wiązać, powinien tworzyć powłoki szczelne, nieporowate i trwałe. Powłoka lakierowa nie powinna kruszeć na słońcu, pękać na mrozie, czy pęcznieć na deszczu. Spełnienie tych wszystkich warunków jest trudne i dlatego znamy niewiele farb broniących długo i skutecznie metale przed korozją.

Stosunkowo najlepsze wyniki daje powleczenie przedmiotów stalowych farbą podkładową miniową (czerwona), i $2 \div 3$ krotne pokrycie wodoodporną farbą nawierzchniową.

I jeszcze dwa bardzo ważne szczegóły. Nie wolno malować powierzchni skorodowanych bez poprzedniego dokładnego usunięcia z nich produktów korozji. Pamiętaj też, aby nie malować na deszczu, zaraz po deszczu, a nawet w dni bardzo wilgotne. Resztki rdzy i wilgoć doprowadzą do dalszego rozwoju korozji pod powłokowej. W jej wyniku po paru miesiącach powstaną pęcherze i złuszczenia odsłaniające głębokie kratery korozyjne.

Lekarstwo gorsze od choroby

Drugim, powszechnie dziś na świecie stosowanym sposobem walki z korozją jest nakładanie metalowych powłok ochronnych. O tym, kiedy i w jakiej mierze przynoszą nam te powłoki pożytek, a kiedy i dlaczego mogą powodować zupełną klęskę, przekona Cię następujące doświadczenie.

Tak jak poprzednio, pasek blachy stalowej lub kawałek stalowego drutu, czyścisz do połysku drobnoziarnistym papierem ściernym, i tniesz tym razem na trzy kawałki. Jeden kawałek znów pozostanie niezmieniony dla celów porównawczych, natomiast kawałek drugi pokryjesz miedzią, zaś trzeci – cynkiem. Po nałożeniu wymienionych powłok przekonasz się, jak chronią one stal przed korozją. Zaczniemy od *miedziowania*.

Starannie już oczyszczony i odtłuszczony przez przemycie acetonem kawałek blachy lub drutu stalowego zanurzysz w roztworze o składzie:

woda H_2O – 100 cm^3,
siarczan miedzi (II) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 2,5 g,
kwas siarkowy H_2SO_4 – 1 cm^3.

Miedziowaną próbkę stalową trzymasz w podanym roztworze 10÷15 sekund, stale poruszając. Następnie wyjmujesz ją i starannie płuczesz pod bieżącą wodą.

Przechodzimy teraz do *cynkowania*, które w porównaniu z miedziowaniem niestety będzie bardziej uciążliwe i pracochłonne. Zaczynamy od przygotowania elektrolitu:

woda H_2O	– 70 cm^3,
siarczan amonu $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	– 45 g,
chlorek amonu NH_4Cl	– 25 g,
kwas borowy H_3BO_3	– 4 g.

Po rozpuszczeniu podanych składników całość dopełniasz wodą do objętości 100 cm^3. Teraz, w celu zdobycia cynkowej anody, rozbierasz zużytą baterię suchą, np. R-14. Po rozcięciu cynkowego kubeczka otrzymaną blachę prostujesz i bardzo dokładnie myjesz szczotką i gorącą wodą. W celu ostatecznego oczyszczenia blaszkę cynkową zanurzasz na parę sekund do 10% **kwasu solnego HCl** i od razu płuczesz wodą. Przeznaczony do cynkowania kawałek blachy czy drutu stalowego, po odtłuszczeniu acetonem trawisz 1÷2 minuty w 10% kwasie solnym i po przemyciu wodą zawieszasz w naczyniu z już sporządzonym elektrolitem.

Po przeciwnej stronie naczynia, w odległości 10÷15 cm, zawieszasz anodę cynkową. Naczynie, w którym będziesz prowadził cynkowanie galwaniczne, może być szklane, porcelanowe, kamionkowe, z tworzywa sztucznego, a nawet z drewna dokładnie zaimpregnowanego smołą.

Po zawieszeniu w elektrolicie stalowej próbki i cynkowej anody, łączysz je ze źródłem prądu stałego np. z akumulatorem 6 V lub prostownikiem do ładowania akumulatorów. I tak

pokrywaną stalową próbkę łączysz z ujemnym biegunem źródła prądu stałego, a cynkową anodę z biegunem dodatnim.

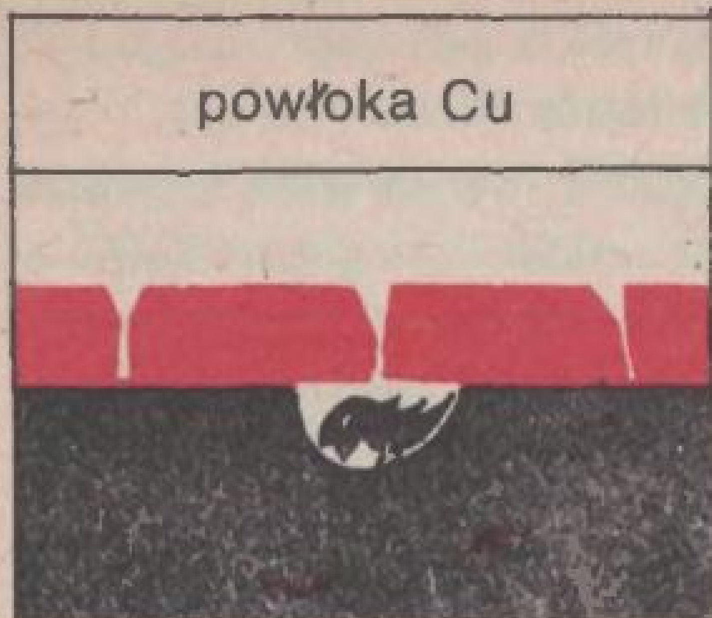
Jeżeli prostownik ma amperomierz, to ustal takie natężenie prądu, aby na 1 dm^2 pokrywanej powierzchni próbki stalowej przypadło $2 \div 4$ amperów.

Proces elektrolitycznego cynkowania trwa $10 \div 15$ minut. Po tym czasie próbkę wyjmujesz z elektrolitu i bardzo dokładnie płuczesz pod bieżącą wodą. Otrzymana powłoka cynkowa będzie matowoszara.

Nadchodzi czas porównania odporności korozyjnej Twoich próbek. Najlepiej byłoby zawiesić je gdzieś na dworze, ale wówczas na wynik trzeba by czekać parę miesięcy. Dlatego też i tym razem posłużysz się swoją komorą korozyjną, którą to rolę spełniał już duży słój. Na jego dno nalewasz wodny 3% roztwór **chlorku sodu NaCl,** a nad powierzchnią cieczy umieszczasz Twoje 3 kawałki stali: surowy, pomiedziowany i pocynkowany.

Raz na dobę, aby przyspieszyć proces korozji, za pomocą tamponu waty zwilżasz kawałki blachy roztworem chlorku sodu. Tylko uwaga, aby doświadczenie dostarczyło naprawdę wiarygodnych danych, musisz być sprawiedliwy i obiektywny. Nie możesz więc żadnej z próbek traktować protekcyjnie i specjalnie obficie, czy też odwrotnie – bardzo oszczędnie zwilżać ją solanką. Zachowaj się więc bezstronnie, jak na chemika eksperymentatora przystało. Zwilżone solanką próbki zawieszasz ponownie na uchwytach i słój zamykasz pokrywką.

Już po paru dniach stwierdzisz wyraźną korozję niczym niepokrytego kawałka. – Ale ale, proszę Pana, dlaczego je-



szcze większe ślady działania korozji wykazuje mój pomiedziowany kawałek blachy? – dziwisz się.

Znając położenie miedzi w szeregu napięciowym metali wiesz, że należy ona do metali szlachetnych, to jest trudno rozpuszczalnych, a tym samym odpornych na korozję. W związku z tym miałeś prawo spodziewać się, że pomiedziowanie stali powinno ją znacznie skuteczniej chronić przed korozją od pocynkowania. Tymczasem doświadczenie dostarcza Ci zupełnie przeciwne wyniki. – A czy przypadkiem **chlorek sodu NaCl** nie był tu dobrany specjalnie, aby skompromitować miedź a wywyższyć cynk? – podejrzewasz. Nic podobnego. 3% wodne roztwory NaCl są na całym świecie stosowanym uniwersalnym środkiem do obiektywnych badań odporności korozyjnej metali.

Powróćmy więc do Twojego doświadczalnego królika. Jeśli uważnie przypatrzysz się pomiedziowanej próbce, to z łatwością stwierdzisz, że korozji uległa nie miedź, lecz stal podłoża. – Dlaczego? Czy więc miedź nie chroni stali? – dociekasz. Rzeczywiście miedź stali nie chroni, a co gorsze nawet wybitnie przyspiesza jej korozję.

Nie zapominaj proszę i tym razem o szeregu napięciowym metali. Oto z chwilą, gdy powstanie galwaniczne ogniwo lokalne miedź–żelazo, to właśnie to ostatnie, czyli stal, jako mniej szlachetna, będzie ulegała rozpuszczeniu. Co gorsza,

szybkość rozpuszczania czyli korodowanie jest zwielokrotnione przez miedź. A więc tym razem pozorne lekarstwo jest gorsze od choroby, bo stal nie miedziowana koroduje znacznie wolniej.

Na to, aby miedź mogła skutecznie chronić stal przed korozją, musi wytworzyć tak szczelny pancerz, aby uniemożliwić powstawanie lokalnych ogniw korozji. Niestety, taka 100% szczelna powłoka miedziana musiałaby być bardzo gruba, a więc i odpowiednio droga. Pytasz dalej:

– No dobrze, a czy powłoka cynkowa jest taka szczelna? Nic podobnego. Powłoka cynkowa może być porowata jako przysłowiowe sito, a pomimo to w pełni chroni skutecznie stal przed korozją. – Dlaczego? Jak to jest możliwe? – targujesz się ze mną. Jeszcze raz spokojnie popatrz na zamieszczony szereg napięciowy metali. Widzisz tam, że żelazo jest bardziej szlachetne od cynku. Stąd prosty wniosek, że gdy powstanie ogniwo galwaniczne żelazo–cynk, to rozpuszczeniu czyli korozji ulegać będzie jako mniej szlachetny – cynk. Tym samym tak długo jak obecna jest jeszcze powłoka cynku, tak długo pomimo licznych porów powłoki, metal podłoża – stal jest bardzo skutecznie chroniona.

To co mówiliśmy o porowatości powłok cynkowych, nie świadczy wcale, że wytwarzamy je celowo porowate. Powłoki cynkowe powinny być szczelne, ale gdy zdarzy się nieszczelność lub też mechanicznie powłoka zostanie uszkodzona, to mamy pewność, że pomimo tego stal będzie jeszcze długo i skutecznie chroniona przed korozją. Spróbujmy podsumować dotychczasowe wyniki.

W przypadku cynku, chronił on dobrze stal przed korozją, natomiast pokrycie stali miedzią wywołało skutek zupełnie

odwrotny, przyspieszoną nawet korozję metalu podłoża. Jednak musisz bezstronnie przyznać, że warunki w jakich przeprowadziłeś to doświadczenie, mogą budzić pewne uzasadnione wątpliwości. Mianowicie do miedziowania wykorzystałeś proces bezprądowy, natomiast cynk nakładałeś klasyczną metodą galwaniczną czyli elektrolitycznie. Jest więc jasne, że powstająca w takich warunkach warstewka miedzi była wielokrotnie cieńsza od warstewki cynku. Obu tym metalom, miedzi i cynkowi, nie daliśmy równych szans.

Tak, to prawda, ale na usprawiedliwienie dodam, że stal metodą galwaniczną można miedziować jedynie z roztworów cyjankowych, no ale te są poza zasięgiem Twego domowego laboratorium. Jednak doświadczenie z korodowaniem stali powtórzymy jeszcze raz, ale w nieco zmienionych warunkach.

Do doświadczeń, które za chwilę wykonasz, przygotujesz pasek blachy stalowej oczyszczony do połysku drobnoziarnistym papierem ściernym, dalej kawałeczek blachy miedzianej i kawałeczek blachy cynkowej oraz 3% wodny roztwór **chlorku sodu NaCl** i 3% roztwór **wody utlenionej H_2O_2**. Pasek blachy stalowej tniesz na trzy kawałki, jeden z nich ważysz i zawieszasz w zlewce zanurzony w 100 cm^3 3% roztworu NaCl na 4 godziny. Do roztworu NaCl dodaj $1 \div 2$ cm^3 H_2O_2. Dodatek wody utlenionej przyspieszy działanie korozji. Już po zaledwie paru minutach zauważysz, że lśniący niedawno kawałeczek blaszki stalowej pokryje się rdzawym nalotem korozji. Po czterech godzinach silnie już skorodowaną próbkę wyjmij i opłucz pod bieżącą wodą, pocierając twardą szczotką. Zabieg ten ma za zadanie całkowite usunięcie produktów korozji. Po dokładnym wysuszeniu kawałeczek ponownie zważ, a z różnicy mas przed i po doświadczeniu, wyznacz ubytek masy.

Ale i to jeszcze nie wszystko. Musisz dokładnie zmierzyć Twój kawałek blaszki, również przed i po doświadczeniu, wyznaczając jego powierzchnię i dopiero teraz obliczyć ubytek masy na jednostkę powierzchni, czyli g/cm^2. Zapisz tę wielkość.

Teraz zważ drugi kawałeczek blachy, połącz go miedzianym drutem z blachą miedzianą, umieść w zlewce ze 100 cm^3 3% roztworu NaCl, do którego tak jak i poprzednio dodaj $1 \div 2$ cm^3 H_2O_2. Po 4 godzinach kawałek moczonej stalowej blaszki wyjmij, opłucz, oczyść i zważ. Z różnicy masy i powierzchni oblicz, ile teraz metalu w g/cm^2 ubyło wskutek działania korozji. I przychodzi teraz kolej na trzeci kawałek blachy stalowej. Po zważeniu opasujesz go blaszką cynkową i umieszczasz w zlewce ze 100 cm^3 roztworu NaCl z dodatkiem $1 \div 2$ cm^3 H_2O_2. Tak jak i poprzednio pozostaw blaszkę w roztworze przez 4 godziny. Po opłukaniu, oczyszczeniu, wysuszeniu, zważeniu i zmierzeniu wyznacz w g/cm^2 ubytek metalu.

Bardzo jestem ciekaw wyników. Jeżeli doświadczenia były przeprowadzone poprawnie, to uzyskasz takie oto wyniki:

- blaszka stalowa — ubytek X g/cm^2
- blaszka stalowa + miedź — ubytek $3 \div 4$ X g/cm^2
- blaszka stalowa + cynk — ubytek 0 g/cm^2

Znaczy to, że cynk całkowicie ochronił stal przed korozją, natomiast miedź powoduje $3 \div 4$ krotnie silniejszą korozję stali. Podobnie jak miedź, przyspieszoną korozję żelaza wywołują i inne szlachetniejsze od niego metale, jak np. cyna czy srebro. I przeciwnie, metale od żelaza mniej szlachetne jak aluminium, cynk czy kadm, chronią stal bardzo długo i skutecznie.

W tym miejscu jeszcze raz przypominam Ci, że zasadniczą przyczyną korozji elektrochemicznej jest tworzenie się ogniw lokalnych. Ogniwa takie powstają nie tylko pomiędzy powłoką a podłożem, lecz przede wszystkim tworzą się pomiędzy samym metalem podłoża a zawartymi w nim wtrąceniami metalicznymi i niemetalicznymi. Z wtrąceń metalicznych szkodliwe są wtrącenia metali bardziej szlachetnych, przy czym szkodliwość wzrasta w miarę wzrostu różnicy potencjałów standardowych. Ze szkodliwych wtrąceń niemetalicznych powinieneś zapamiętać przede wszystkim tlenki i siarczki. Pamiętaj, że im większa jest różnica potencjałów pomiędzy metalem a powłoką lub wtrąceniami, tym aktywniej będą działały ogniska lokalne.

Fosforanowanie

Jeszcze jednym oprócz malowania i pokrywania powłokami galwanicznymi sposobem zabezpieczania stali przed korozją jest tzw. fosforowanie, zwane od wynalazcy tego procesu *parkeryzacją*. Otóż proces ten, stosowany z powodzeniem już od wielu lat, polega **na wytworzeniu na powierzchni stali mieszaniny fosforanów żelaza i innych metali.** Powłoki fosforanowe już same chronią nieźle stal przed korozją, a są wprost niezastąpione jako podkład pod lakiery. Nic więc dziwnego, że np. nadwozia samochodowe, sprzęt oświetleniowy, kabiny maszyn rolniczych i wiele innych wyrobów jest najpierw fosforowana, a dopiero następnie malowana. Mówiąc o powłokach fosforowanych użyłem określenia „wytwarzanie", a nie „nakładanie". Określenie to podałem oczywiście zupełnie celowo, bo powłoki fosforanowe należą

do grupy powłok konwersyjnych. – Nie znam jeszcze tego określenia – stwierdzasz.

Powłoki konwersyjne, musisz wiedzieć, tym się różnią od powłok nakładanych np. lakierowych czy galwanicznych, że się ich nie nakłada lecz wytwarza. Mianowicie podczas procesu fosforanowania ze składników odpowiedniej kąpieli oraz metalu podłoża czyli żelaza, powstają związki chemiczne – fosforany. (Podobnie do fosforanowych również i powłoki tlenkowe na aluminium należą do powłok konwersyjnych, bo powstają z metalu podłoża).

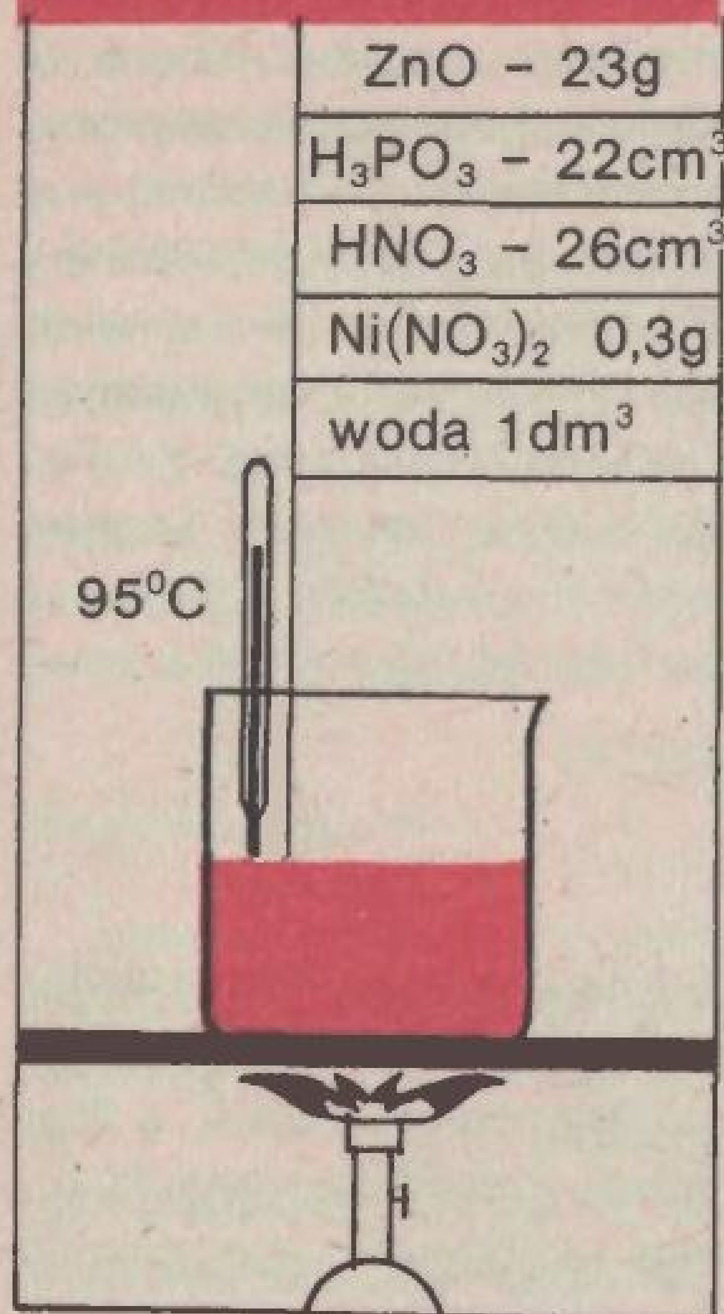
Aby otrzymać najprostszą kąpiel do *fosforanowania* sporządzasz roztwór o składzie:

- **kwas fosforowy H_3PO_4** – 0,4 g,
- **kwaśny fosforan manganu (II) $Mn(H_2PO_4)_2$** – 3,2 g,
- **woda H_2O** do objętości – 100 cm³.

Po rozpuszczeniu składników i dokładnym ich wymieszaniu, roztwór jest gotowy do użycia. Fosforanowanie w tym roztworze powinieneś prowadzić w temperaturze 98°C, a więc praktycznie w temperaturze wrzenia. Prawidłowy czas fosforanowania w podanym roztworze i temperaturze wynosi 30 minut.

A oto inny jeszcze, prostszy skład kąpieli do *fosforanowania* stali. Jego skład jest następujący:

tlenek cynku ZnO – 23 g,
kwas ortofosforowy H_3PO_4 stęż. – 22 cm³,
kwas azotowy HNO_3 stęż. – 26 cm³,
azotan niklu (II) $Ni(NO_3)_2$ – 0,3 g,
woda H_2O do objętości – 1 dm³.



Odważoną porcję tlenku cynku zalewasz 26 cm³ kwasu azotowego rozcieńczonego 30 cm³ wody. Gdy już cały tlenek cynkowy ulegnie roztworzeniu, dodajesz 200 cm³ wody, następnie 22 cm³ kwasu ortofosforowego, 0,3 g azotanu niklu (II), po czym całość dokładnie mieszając dopełniasz wodą do objętości 1 dm³. Tak przygotowaną kąpiel do fosforanowania ogrzewasz w naczyniu metalowym lub emaliowanym, aż uzyskasz temperaturę ok. 95°C. W tym czasie gdy kąpiel się podgrzewa, musisz opowiednio przygotować powierzchnię stalowych przedmiotów przeznaczonych do fosforanowania.

W tym celu przedmioty stalowe przewidziane do fosforanowania czyścisz papierem ściernym, wytrawiasz przez 3÷4 minuty przez zanurzenie do 10-procentowego roztworu **kwasu solnego HCl**, płuczesz dokładnie wodą, po czym od razu zawieszasz w ogrzanej już do temperatury 95°C kąpieli do fosforanowania.

Fosforanowanie, które ma na celu wytworzenie na powierzchni stali powłoki tlenkowej z fosforanów cynkowo-żelazowych w podanej kąpieli i wskazanej temperaturze trwa 15 minut.

Zauważ proszę, że w stosunku do powstającej powłoki użyłem określenia „wytwarza się" a nie „zostaje nałożona". Postąpiłem tak celowo, bo w przeciwieństwie do powłok galwanicznych czy lakierowanych, które się nakłada, a więc istnieje ostra granica powłoka–podłoże, powłoki fosforanowe tworzą się w wyniku reakcji kąpieli z podłożem. Tworząca się powłoka fosforanowa powstaje w wyniku reakcji chemicznej metalu podłoża ze składnikam kąpieli. – No dobrze, pytasz – a jakimi zaletami legitymuje się taka wytwarzana, a nie nałożona powłoka fosforanowa?

Po pierwsze właśnie z racji swego pochodzenia jest ona doskonale związana z podłożem, czyli odznacza się świetną przyczepnością.

Dalej taka powłoka fosforanowa na stali jest wprost idealnym podkładem pod wszelkie farby i lakiery. No i wreszcie nie do pogardzenia są również zupełnie dobre właściwości przeciwkorozyjne powłok fosforanowych na stali. Ale po cóż Ci je zachwalać? Najlepiej sam się przekonaj o ich wartościach użytkowych.

Z blachy stalowej wytnij, proszę, 4 płytki wielkości pocztówki. Powierzchnię tych wszystkich czterech płytek oczyść papierem ściernym równie starannie, po czym wytraw dokładnie w takim samym czasie w 10% HCl. Następnie płytki opłucz wodą. Dwie z nich fosforanuj przez 15 minut w podanej kąpieli ogrzanej do 95°C, po czym te 2 płytki oraz te dwie surowe zanurz na 15 minut w 3% wodnym roztworze chlorku

sodu, wyjmij je i osusz. Po wysuszeniu z łatwością zauważysz, że płytki stalowe surowe będą skorodowane, natomiast płytki fosforanowane pozostaną nienaruszone.

Na zakończenie pragnę Cię jeszcze poinformować, że odporność korozyjną powłok fosforanowych możesz wielokrotnie podnieść przez zaimpregnowanie ich pokostem lub olejem.

*

* *

Zabieramy się więc do dzieła.

Jak i poprzednio przygotujesz pasek blachy stalowej, który czyścisz do połysku drobnoziarnistym papierem ściernym. Następnie pasek rozcinasz na trzy kawałki. Sporządzony wg jednego z podanych przepisów roztwór do fosforanowania wlewasz do zlewki i ogrzewasz do wrzenia. Gdy roztwór uzyska już temperaturę wrzenia, zanurzasz w nim pierwszą stalową blaszkę. Rozpoczyna się od razu proces fosforanowania, czego objawem będzie obfite wydzielanie się pęcherzyków wodoru. W tym czasie na powierzchni stali tworzy się warstewka mieszaniny fosforanu żelaza i fosforanu manganawego lub cynkowego. Proces fosforanowania przerywasz po 10 minutach. Swoją blaszkę dokładnie płuczesz i suszysz.

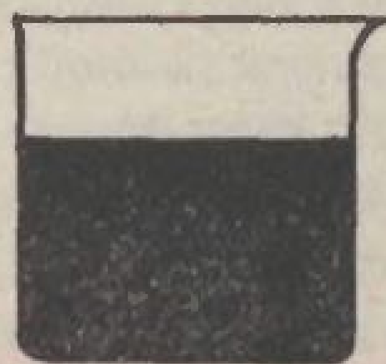
Bezpośrednio po wyjęciu pierwszej próbki, do stale ogrzewanego do wrzenia roztworu fosforanującego zanurzasz następną próbkę blachy stalowej. Tym razem proces fosforanowania prowadzisz przez pełne 30 minut, po czym próbkę płuczesz i suszysz. Masz więc już 3 próbki blachy stalowej:

– fosforanowaną przez 10 minut,
– „ przez 30 minut,
– surową, niefosforanowaną.

Postaraj się teraz zbadać odporność korozyjną Twoich blaszek. Do tego celu posłuży Ci roztwór kontrolny o następującym składzie:

5%	roztwór	$CuSO_4$	– 40 cm^3,
10%	„	NaCl	– 20 cm^3,
3%	„	HCl	– 1,5 cm^3.

Roztwór ten stosowany jest do badania jakości powłok fosforanowych, przy czym odporność korozyjna danej powłoki fosforanowej jest tym wyższa, im dłużej kropla roztworu naniesionego na powłokę fosforanową nie utworzy czerwonej plamy. Badanie polega więc na naniesieniu kropli roztworu na poziomo umieszczoną powłokę fosforanową i na pomiarze stoperem czasu, jaki upłynie do chwili pojawienia się czerwonej plamy.



Plama taka powstaje w wyniku dobrze Ci znanej reakcji siarczanu miedzi z odsłoniętym podłożem stalowym. Natomiast dodatki NaCl i HCl mają za zadanie zwiększenie agresywności całego roztworu kontrolnego, który powoli trawi badaną powłokę fosforanową. Liczy się więc tu zarówno grubość jak też i szczelność czyli brak porowatości badanej powłoki fosforanowej.

Badanie zaczynaj od próbki bez powłoki fosforanowej. Na próbkę blachy stalowej nakładasz kroplę roztworu kontrolnego i stoperem lub za pomocą sekundnika zegarka ręcznego (przydatne są zwłaszcza do tego celu zegarki z odczytem cyfrowym) mierzysz czas, jaki upływa od chwili nałożenia kropli roztworu kontrolnego do chwili powstania wyraźnej czerwonej plamy osadu miedzi. W przypadku blachy stalowej niepokrytej, czas ten jest bardzo krótki i wynosi $2 \div 3$ sekundy.

Z kolei do badań bierzesz próbkę blachy fosforanowanej przez 10 minut. Tu mała uwaga. Otóż z powodu specyficznej struktury powłoki fosforanowej nałożona na jej powierzchnię kropla od razu rozpływa się. Aby do tego niedopuścić, paskami taśmy klejącej lub tłustą kredką ogranicz powierzchnię wielkości ok. 1 cm^2 i dopiero w jej środek nanieś kroplę roztworu kontrolnego. Tym razem upłynie już dobre kilkanaście sekund zanim pojawi się charakterystyczne czerwone zabarwienie.

Taki sam eksperyment przeprowadź z trzecią próbką blachy stalowej fosforanowanej przez 30 minut. Teraz musisz poczekać dobre parę minut na pojawienie się czerwonej plamy. Nie zapomnij tylko ograniczyć powierzchni, na którą nakładasz kroplę taśmą bądź tłustą kredką.

Właśnie ta specyfika powłok fosforanowych, powodująca owo rozpływanie się po nich cieczy sprawia, że powłoki te doskonale nadają się do nasycenia np. olejami, jak to ma miejsce w przypadku licznych wyrobów części silników lub stanowią doskonały podkład pod farby czy lakiery.

Alodynowanie

Wspomniałem Ci przed chwilą, że powłoki fosforanowe na stali są doskonałym podkładem dla farb i lakierów.

Wielkie by Cię spotkało rozczarowanie, gdybyś chciał pomalować przedmioty aluminiowe. Żadna ze znanych farb i żaden z lakierów nie odznacza się dobrą przyczepnością do aluminium i jego stopów. Sprawia to, że metale te pomalowane bardzo szybko „obłażą" – farba zaczyna się z nich złuszczać. Dlatego też aby aluminium lub stopy aluminiowe trwale pomalować, trzeba poprzednio powierzchnię tych metali utlenić. Dopiero do utlenionych powierzchni aluminium farby i lakiery wykazują dobrą przyczepność. Utlenić powierzchnię aluminium możemy elektrolitycznie, o czym mówiliśmy dokładnie na początku tego rozdziału, albo też możemy tego dokonać o wiele prościej metodą chemiczną.

Tylko proszę, aby nie było między nami nieporozumień. – Powłokę tlenkową wytworzoną elektrolitycznie można dowolnie barwić, natomiast powłoka tlenkowa otrzymana metodą chemiczną nadaje się tylko jako podkład pod farby lub lakiery i nie może być barwiona.

A oto najprostsze składy kąpieli do chemicznego *utleniania aluminium,* zwanego **alodynowaniem**:

węglan sodu Na_2CO_3 – 4,5 g,
chromian sodu Na_2CrO_4 – 1,5 g,
wodorotlenek sodu NaOH – 1 g,
woda H_2O do objętości – 100 cm^3.

Kąpiel ta pracuje w temperaturze 100°C, a czas utleniania w niej wynosi 15 minut:

bezwodnik chromowy CrO_3 – 0,4 g,
fluorokrzemian sodu Na_2SiF_6 – 0,4 g,
woda H_2O do objętości – 100 cm³,

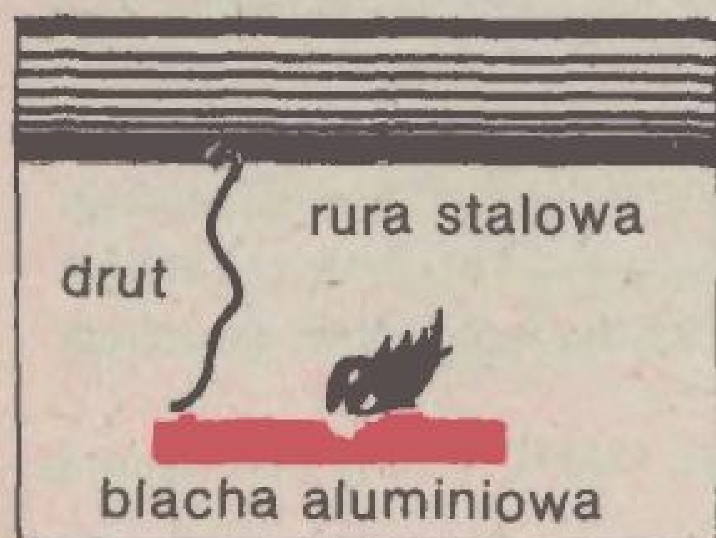
ta kąpiel pracuje w temperaturze 15÷25°C, a czas utleniania wynosi tym razem 10 minut.

Dokładnie oczyszczone drobnoziarnistym papierem ściernym przedmioty aluminiowe odtłuszczasz acetonem po czym umieszczasz w jednej z podanych kąpieli. Po wyjęciu przedmioty musisz dokładnie opłukać wodą, wysuszyć i już możesz przystąpić do malowania.

Ochrona protektorowa i katodowa

Wykorzystując znajomość mechanizmu procesu korozji elektrochemicznej, możemy ją próbować unieszkodliwić jej własną bronią. Wiadomo mianowicie, że z chwilą utworzenia się ogniwa,rozpuszczaniu czyli korozji ulega ten metal lub ta część jego powierzchni, które w danych warunkach stanowi anody. Natomiast obszar katodowy pozostaje nietknięty.

Wobec tego, jeżeli chcemy ochronić przed korozją np. podziemny rurociąg czy kadłub statku, to należy go uczynić jedną wielką katodą. – To ciekawe – zauważasz.



Możemy dokonać tego dwojako. Najprostszy sposób, to zakopanie w odległościach co kilkaset metrów od rurociągu po-

łączonych z nim blach aluminiowych lub cynkowych. Metale te, mniej szlachetne, czyli bardziej od stali elektroujemne staną się elektrodami. Naturalnie będą one stopniowo ulegać korozji, ale tym samym ochronią od korozji stalowy rurociąg.

Drugi sposób wymaga już użycia zewnętrznego źródła prądu stałego. – Wokół stalowego kadłuba statku, stanowiącego katodę, rozmieszczone są tytanowe elektrody – anody. Jak długo trwa przepływ prądu, tak długo korozja nie ma dostępu do kadłuba.

Niepozorne, ale skuteczne

Wspomnę krótko o jeszcze jednej, nieefektownej, ale za to jak efektywnej broni do walki z korozją. Są nią *inhibitory*. Wskutek specyficznego oddziaływania fizykochemicznego, inhibitory jak gdyby zamrażają i paraliżują procesy korozji metali. Na przykład odpowiednie związki do płynów chłodzących samochody lub do wody w układach centralnego ogrzewania, wybitnie zwalniają i ograniczają akcję korozji.

Odpowiednie inhibitory dodane do olejów konserwacyjnych lub nasycone nimi papkowate papiery, bardzo skutecznie chronią wyroby metalowe w produkcyjnych przerwach międzyoperacyjnych oraz w okresach magazynowania.

Pasywacja

Na zakończenie rozdziału o korozji proponuję Ci jeszcze wykonanie prostego doświadczenia ilustrującego zjawisko pasywowania się metali. I tak ze znajomości szeregu napięciowego metali wiesz, że aluminium jest o wiele mniej szla-

chetne niż miedź. Logicznie należy się więc spodziewać, że jeśli do roztworu **siarczanu miedzi (II) $CuSO_4$** zanurzysz np. drut aluminiowy, to podobnie jak drut żelazny czy cynkowy pokryje się on warstewką miedzi.

Oczyszczony do połysku papierem ściernym drut aluminiowy zanurz na parę sekund w stężonym HNO_3, opłucz go, po czym umieść w roztworze $CuSO_4$. Miedź na drucie się nie osadza. Dlaczego? Bo aluminium uległo pasywacji w stężonym HNO_3, czyli z postaci czynnej przeszło w postać chemicznie bierną. Wystarczy natomiast drut aluminiowy zaaktywować przez wytrawienie w HCl, aby miedź natychmiast się osadziła.

Podobnie stal roztwarzająca się w rozcieńczonych roztworach HNO_3, zanurzona do roztworu stężonego ulega pasywacji i przestaje się roztwarzać. Fakty te wykorzystuje się w technice np. do przewożenia stężonego HNO_3 w cysternach stalowych lub aluminiowych.

*

* *

Jeżeli w trakcie czytania tego rozdziału zaciekawiłeś się procesem cynkowania, miedziowania czy utleniania aluminium lub barwieniem metali, to odsyłam Cię do wiele lat temu dla Ciebie przygotowanej książki *Galwanotechnika domowa*. Znajdziesz w niej wiele wskazówek i przepisów dotyczących samodzielnego pokrywania i barwienia metali.



MUSIMY SIĘ JUŻ POŻEGNAĆ

Tak się na tym świecie składa, że wszystko ma swój koniec, a zwłaszcza niespodziewanie szybko kończą się sprawy miłe i przyjemne. Wydaje mi się, że to nasze 13 spotkanie minęło szybko, ba, dla mnie nawet bardzo szybko. Jak zawsze, gdy nadchodzi chwila pożegnania, np. z kolegami poznanymi na letnim obozie, lub też tymi z ławki szkolnej, niemal odruchowo cofamy się myślą do wspólnych przeżyć, z których część była przyjemna a część czasem niezbyt miła. Tak też i jest z naszym dzisiejszym pożegnaniem. Na pewno cieszysz się z udanych, ciekawych, wspólnie wykonanych doświadczeń, a z żalem i może nawet rozgoryczeniem wspominasz klęski i niepowodzenia.

No cóż, nie ma co ukrywać, że tematyka tej książeczki była stosunkowo poważna i na pewno nie przeznaczona dla chemicznych przedszkolaków. Jestem jednak przekonany, że pomimo nawet paru niepowodzeń, nasze spotkanie możemy ocenić pozytywnie. Jeżeli bowiem nawet niektóre doświadczenia Ci nie wyszły, bądź też w ogóle nie wykonałeś ich z powodu braków surowcowo-wyposażeniowych to jednak już samo uważne przeczytanie podanych opisów wzbogaciło Twoją wiedzę i umiejętności. Co prawda w lekkiej formie, ale zajmowaliśmy się sprawami ważnymi i istotnymi, a co najważniejsze silnie związanymi z naszym życiem codziennym.

Jednak każdy z nas ma swoje sympatie i antypatie. Ty na przykład lubisz elektrochemię, za to jeden z Twoich kolegów pasjonuje się chemią organiczną, drugi wyżywa się w analityce. Dlatego też po przeczytaniu tej książeczki zainteresowałeś się tym czy innym rozdziałem i oczywiście chciałbyś pogłębić swoje wiadomości z tej dziedziny. Bardzo się z tego cieszę i w miarę możliwości postaram się przyjść Ci z pomocą.

I tak na poszczególne tematy polecam następujące książki:

woda

Lityński T.: *Analiza chemiczno-rolnicza*, PWN
Michalski W.: *Pracownie analizy technicznej*, PWSZ
Praca zbiorowa: *Technologia chemiczna ogólna*. WSiP

mleko

Gaweł J.: *Analiza w przetwórstwie mleczarskim*, WSiP

kwasy organiczne i witamina C

Drzazga B.: *Analiza w przetwórstwie owoców i warzyw*, WSiP
Struszyński M.: *Jakościowa analiza organiczna*, PWN

papier

Adamski W.: *Materiałoznawstwo papiernicze*, WNT

kwasy mineralne

Praca zbiorowa: *Poradnik laboranta chemika*, WNT
Sękowski S.: *Moje laboratorium cz. II*, WSiP

korozja

Sękowski S.: *Galwanotechnika domowa*, WNT
Sękowski S.: *Walka z korozją trwa*, WNT
Iwanow J.: *Chroń swój samochód przed korozją*, WNT
Praca zbiorowa: *Pracownia techniki przeciwkorozyjnej*, WSiP

Na pożegnanie przyjaciele wymieniają się zawsze adresami i obiecują utrzymanie kontaktu korespondencyjnego. Ja swój adres podałem już na wstępie tej książeczki, natomiast czekam na Twój adres. Pytasz kiedy się znowu spotkamy? Sądzę, że pewnie nastąpi to niedługo na stronicach następnej, 14 już książeczki z serii „Chemia dla Ciebie”.

SPIS ROZDZIAŁÓW